



Cages auto-assemblées riches en électrons : vers un contrôle redox du relargage d'invités

Vincent Croue

► To cite this version:

Vincent Croue. Cages auto-assemblées riches en électrons : vers un contrôle redox du relargage d'invités. Chimie organique. Université d'Angers, 2015. Français. NNT : 2015ANGE0013 . tel-01278993

HAL Id: tel-01278993

<https://theses.hal.science/tel-01278993>

Submitted on 25 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Vincent CROUÉ

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : Matières, Molécules, Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)

Discipline : Chimie Organique

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou

Soutenue le 11 décembre 2015

Thèse N° 77726

Cages auto-assemblées riches en électrons : vers un contrôle redox du relargage d'invités

JURY

Rapporteurs :	Rémi CHAUVIN , Professeur des universités, Université Paul Sabatier Olivier SIRI , Directeur de recherche CNRS, Aix Marseille Université
Examineurs :	Mir Wais HOSSEINI , Professeur des universités, Université de Strasbourg Philippe BLANCHARD , Directeur de recherche CNRS, Université d'Angers
Directeur de Thèse :	Marc, SALLÉ , Professeur des universités, Université d'Angers
Co-encadrant de Thèse :	Sébastien GOEB , Chargé de recherche CNRS, Université d'Angers

À Audrey,
À ma Famille,
À mes Amis

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier Marc Sallé, directeur du laboratoire MOLTECH-Anjou pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire pendant ces trois années de thèse.

Je remercie Rémi Chauvin et Olivier Siri pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse, ainsi que Mir Wais Hosseini et Philippe Blanchard pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant qu'examineurs.

Je souhaite chaleureusement remercier Marc Sallé, directeur de cette thèse, pour m'avoir confié ce projet de recherche et aussi pour son implication, son écoute, son soutien. Je remercie particulièrement Sébastien Goeb, co-encadrant de cette thèse, qui a toujours su trouver les mots justes pour me soutenir et m'encourager dans mon travail quotidien, et aussi pour ses conseils précieux. J'ai vraiment apprécié travailler avec vous deux pendant ces trois années (presque quatre en comptant le stage de M2) ! Je me rappellerai toujours de cette première fois avec vous en Turquie, je parle bien évidemment de l'avion !

Je voudrais remercier Olivier Siri et Pierre Frère d'avoir accepté de faire partie de mon comité de suivi de thèse.

Je remercie toutes les personnes sans qui cette thèse n'aurait pu aboutir : Frédéric Aubriet et Vincent Carré de l'Université de Lorraine (Metz) pour les analyses en spectrométrie de masse ESI-FTICR ; Philippe Jehan de l'Université de Rennes pour les analyses en spectrométrie de masse HR-ESI ; Ingrid Freuze et Sonia Ouledkram pour les analyses en spectrométrie de masse au sein du laboratoire ; Valérie Bonnin et Cécile Mézière pour l'analyse élémentaire et pour les conseils en électrocristallisation (CM) ; Benjamin Siegler pour les analyses RMN ; Éric Levillain et Olivier Alévêque pour la spectroélectrochimie ; Pierre Fertey et Sylvain Ravy du synchrotron Soleil (CRISTAL beamline) pour leur assistance lors des mesures de diffraction des rayons-X ; enfin, merci à Magali Allain, pour son temps passé à la résolution des structures rayons-X.

Merci à Magali, Flavia, Marc et Sébastien pour les quelques nuits passées ensemble à travailler au synchrotron Soleil, c'est un souvenir incroyable.

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres de l'équipe SOMaF (Synthèse Organique et Matériaux Fonctionnels) pour leur accueil et leurs conseils, mais aussi pour les discussions que nous avons eues pendant ces trois années.

Merci à Pierre Josse, stagiaire de L3 (maintenant en thèse au laboratoire), pour son implication dans le projet sur lequel il a travaillé dans le cadre de ma thèse. A croire que je ne t'ai pas dégouté de la recherche ! Merci à Valérie Bonnin pour la synthèse de précurseurs 1,3-dithiolephosphonates. Merci enfin à Sébastien Bivaud, Vaishali Vajpayee et György Szaloki pour leur contribution importante à ces travaux de thèse.

Ensuite, je souhaite remercier l'ensemble du personnel du laboratoire : ces trois années partagées avec vous ont été très agréables. J'espère que cette bonne ambiance qui règne ici perdurera longtemps !

Je souhaite remercier les doctorants des années précédentes : d'abord les « bleus », comme on les appelle encore, pour m'avoir très vite intégré, et ce dès mon stage de M2 ; la génération de Victorien Jeux, Pierre-Yves Blanchard et Guillaume Bastien pour les discussions autour de la chimie, mais pas que ; Yoann Cotelte pour les moments partagés autour d'un café, mais également en dehors du laboratoire à faire de la musique avec François. Merci de m'avoir accepté dans votre groupe qui n'a

d'ailleurs pas de nom ! Mais aussi, merci à tous les post-doctorants qui sont partis et que j'ai croisé pendant ma thèse !

Merci à tous les doctorants encore présents : Clément (Spiro...) Dalinot, Jérémie Grolleau (aux mains si froides), Thibaud Menanteau (pour le whisky breton), Corentin Benoit, Antoine Busseau (La Vieille), Antoine (Karl) Labrunie, Sihame Bkhach.

Merci aussi aux post-doctorants : Fatima Aparicio ; Georges Gyuri György Szaloki (pas facile le hongrois) et Carmen Villegas pour leur bonne humeur et les nombreux cafétitos bus ensemble.

Enfin, merci aux doctorants de la promo 2012-2015 du laboratoire : Caroline Melan-Faurie et Alexandre Faurie, pour nos nombreuses discussions et les soirées passées à faire des jeux de société ; François (Baèrte, Barte ?) non, BAERT, vous savez, comme le coup de Baert ! Merci François, pour avoir refait le monde plusieurs fois avec moi. Par contre, je ne te remercie pas pour m'avoir fait changer de bureau, quelle erreur !

Merci à tous !

Sommaire

Liste des abréviations	10
Introduction générale.....	14
Chapitre I Récepteurs moléculaires commutables : État de l'art.....	18
I. Chimie supramoléculaire.....	18
I.1. Quelques définitions	18
I.2. Récepteurs moléculaires	18
I.2.1. Pour Invités ioniques	19
I.2.1.1. Cations	19
I.2.1.2. Anions	21
I.2.2. Pour Invités neutres	22
I.3. Récepteurs moléculaires modulables électrochimiquement.....	24
I.4. Récepteurs construits par auto-assemblage.....	27
II. Récepteurs construits par auto-assemblage dirigé par des métaux.....	30
II.1. Généralités	30
II.1.1. Synthèse des édifices auto-assemblés	31
II.1.2. Méthodes de caractérisation	33
II.1.2.1. RMN.....	33
II.1.2.2. Spectrométrie de masse.....	35
II.1.2.3. Diffraction des rayons X	35
II.2. Propriétés et exemples d'applications	36
II.2.1. Encapsulation d'invités dans les auto-assemblages.....	36
II.2.1.1. Reconnaissance d'ions	36
II.2.1.2. Reconnaissance de molécules neutres	37
II.2.2. Auto-assemblages fonctionnels	38
II.2.2.1. Auto-assemblages photoactifs.....	38
II.2.2.2. Catalyse et réactivité.....	39
II.2.2.3. Auto-assemblages redox-actifs'	40
II.2.2.3.1. Auto-assemblages électro-réductibles.....	41
II.2.2.3.2. Auto-assemblages électro-oxydables.....	43
II.2.2.3.3. Autres exemples.....	44
II.3. Libération contrôlée d'invités	46
II.3.1. Généralités	46
II.3.2. Par altération des propriétés de l'invité.....	47
II.3.2.1. En fonction du pH.....	47

II.3.2.2.	Par oxydation	47
II.3.2.3.	Par réduction.....	48
II.3.2.1.	Par irradiation.....	48
II.3.2.2.	Par déplacement de l'invité	49
II.3.3.	Par altération des propriétés de complexation du récepteur.....	50
II.3.3.1.	Par protonation	50
II.3.3.2.	Par irradiation.....	51
II.3.4.	Par désassemblage de la cage	53
III.	Vers des Métalla-cages riches en électrons à base tétrathiafulvalène	57
III.1.	Tétrathiafulvalène et dérivés	58
III.2.	Tétrathiafulvalène et récepteurs moléculaires	60
III.3.	Un cas singulier : le TTF-étendu (exTTF, 1.73).....	61
III.4.	Métalla-cages riches en électrons à base tétrathiafulvalène : résultats antérieurs du laboratoire	64
III.5.	Objectifs de la thèse	69
Chapitre II	Ligands et cages auto-assemblées par des métaux : synthèses et caractérisations ..	72
I.	Ligands et cages dérivés du tétrathiafulvalène	72
I.1.	Synthèse du ligand tétra(4-pyridyl)TTF TTF(4-Py)₄	72
I.2.	Auto-assemblages à base de TTF(4-Py)₄	73
I.2.1.	A partir du complexe M(dppf)(OTf) ₂ (M = Pt, Pd)	73
I.2.2.	A partir de complexes dinucléaires de ruthénium	77
I.2.2.1.	Présentation des complexes dinucléaires de ruthénium	77
I.2.2.2.	Synthèse des assemblages à base de ruthénium	78
I.3.	Auto-assemblages à partir du TTF(PhPy)₄	79
I.3.1.	Synthèse du ligand tétra(4-(4-pyridyl)phényl)TTF TTF(PhPy)₄	79
I.3.2.	Auto-assemblage de TTF(PhPy)₄ à partir de complexes arènes ruthénium	81
I.3.3.	Autres assemblages à partir de TTF(PhPy)₄	83
II.	Synthèses et caractérisations de ligands et cages dérivés du « tétrathiafulvalène étendu » (exTTF)	84
II.1.	Cas du ligand exTTF(4-Py)₄	84
II.2.	Cas de cages auto-assemblées à solubilité accrue	86
II.2.1.	Synthèse du ligand exTTF(TEG)₄(Py)₄	86
II.2.2.	Assemblage avec le complexe M(dppf)(OTf) ₂ (M = Pt(II), Pd(II))	89
II.2.3.	Assemblages avec le complexe Pd(en)X ₂ (X = NO ₃ ⁻ , TfO ⁻).....	92
II.2.4.	Auto-assemblage avec un complexe neutre	93
II.3.	Cas d'un ligand géant de exTTF	99

II.3.1.	Synthèse du ligand tétra(4-(4-pyridyl)phényl)exTTF exTTF(PhPy)₄	99
II.3.2.	Synthèse de la cage étendue AA14	101
III.	Vers la synthèse de cages incorporant des ligands courbés	103
IV.	Conclusion	108
Chapitre III	Cages auto-assemblées : Propriétés de complexation et de relargage d'invités	112
I.	Propriétés de complexation	112
I.1.	Cas de la cage AA5	112
I.1.1.	Cas de la cage AA11	112
I.2.	Cas de la cage AA9	113
I.2.1.	Reconnaissance d'un invité neutre : le pérylène	113
I.2.2.	Reconnaissances d'invités anioniques : (B ₁₂ F ₁₂ ²⁻)	115
II.	Vers le relargage contrôlé et réversible d'invités	119
II.1.	Etudes d'électrocristallisation	120
II.2.	Étude spectroélectrochimiques	121
II.3.	Etude de l'oxydation et de la réduction chimiques de la cage AA9	124
II.3.1.	Choix des oxydant et réducteur	124
II.3.1.1.	Oxydation et réduction chimiques du ligand exTTF(TEG)₄(Py)₄ avec NOSbF ₆ /pentafluorophénylhydrazine	125
II.3.1.2.	Oxydation/réduction chimiques de la cage AA9 avec NOSbF ₆ /PTF	128
II.3.1.3.	Oxydation/réduction du ligand exTTF(TEG)₄(Py)₄ et de la cage AA9 avec le couple thianthrénium / tétrakis(diméthylamino)éthylène	132
II.3.1.4.	Étude du relargage contrôlé de B ₁₂ F ₁₂ ²⁻ par oxydation et réduction de la cage .	136
II.4.	Cas du dianion PtCl ₄ ²⁻	138
II.5.	Cas de la cage neutre AA12	139
III.	Conclusion du chapitre	142
	Synthèse, Conclusion Générale et Perspectives	146
	Partie expérimentale	156
	Chemicals and instrumentation	156
	Chemicals	156
	Instrumentation	156
	Experimental procedures	157
	Self-assemblies based on TTF motif	157
	Self-assemblies based on exTTF motif	162
	Self-assemblies based on Fluo-DTF motif	170
	Dithieno-exTTF motif	173
	Annexes	178

Annexe 1 : Électrochimie.....	179
Annexe 2 : Électrocristallisation	182
Annexe 3 : Spectroélectrochimie	188
Annexe 4 : RMN.....	189
Annexe 5 : Spectrométrie de masse.....	196
Annexe 6 : Données cristallographiques	204

Liste des abréviations

2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel
A ⁻	Anion
AA	Auto-assemblage
ADN	Acide désoxyribonucléique
Ar	Aromatique
BODIPY	4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène
BPTTF	Bis(pyrrolo)tétrathiafulvalène
C4P	Calix[4]pyrrole
CB	Cucurbiturile
CD	Cyclodextrine
Coll.	Collaborateurs
d	Distance
D	Composé donneur d'électron
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DOSY	<i>Diffusion ordered spectroscopy</i>
<i>dppf</i>	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène)
<i>dppp</i>	1,1'-bis(diphénylphosphino)propane)
DTF	Dithiafulvalène
ECS	Électrode au calomel saturée en KCl
EI	Impact électronique
<i>en</i>	Éthylène diamine
éq.	Équivalents
ESI	Ionization électrospray (<i>electrospray ionization</i>)
Exp	Expérimental
exTTF	Tétrathiafulvalène π -étendu
FAB	Bombardement par atome rapide
Fc	Ferrocène
FRET	<i>Förster Resonance Energy Transfer</i>
FTICR	Résonance cyclotronique d'ions par transformée de Fourier (<i>Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance</i>)
G	<i>Guest</i>
H	<i>Host</i>
HWE	Horner-Wadsworth-Emmons
Led	<i>Longitudinal eddy current</i>
M	mol.l ⁻¹
MALDI	Désorption/ionisation laser assisté par matrice (<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation</i>)
MS	Spectrométrie de masse (<i>mass spectrometry</i>)
PBI	Pérylène bisimide
PCBM	[6,6]-phényl-C ₆₁ -butyrate de méthyle
PEDOT	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
Ph	Phényle
PTF	Pentafluorophénylhydrazine

Py	Pyridine
r_h	Rayon hydrodynamique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RX	Rayons-X
SWCNT	Nanotube de carbone simple paroi (<i>Single-wall carbon nanotube</i>)
TA	Température ambiante
TCNQ	Tétracyanoquinodiméthane
TCNQ-F ₄	Tétrafluorotétracyano- <i>p</i> -quinodiméthane
TDAE	Tétrakis(diméthylamino)éthylène
TEG	Triéthylène glycol monométhyl éther
Tf	Triflate
Th	Théorique
Th	Thianthrène
Th ^{•+}	Thianthrénium
THF	Tétrahydrofurane
Triazine	2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine
TTF	Tétrathiafulvalène

Introduction générale

Introduction générale

La synthèse de cages moléculaires constitue un défi pour les chimistes. L'approche méthodologique basée sur un auto-assemblage dirigé par les métaux a permis des avancées majeures dans ce domaine. Apparue il y a une vingtaine d'année, cette stratégie connaît aujourd'hui un engouement considérable et permet d'atteindre des métalla-cages toujours plus sophistiquées. Cette approche constitue en effet un moyen efficace de synthétiser des polygones ou polyèdres moléculaires fonctionnels en une seule étape (auto-assemblage) et avec de hauts rendements.

Ces systèmes possèdent une cavité intrinsèque. Ils disposent donc de propriétés potentiellement intéressantes dans le domaine de la reconnaissance moléculaire, par complexation ou encapsulation d'un substrat. Une étape supplémentaire dans la compréhension et l'exploitation de ces récepteurs, qui fait actuellement l'objet d'une recherche soutenue, vise à commander non seulement la complexation mais aussi la libération d'une molécule invitée par un stimulus externe. Un tel contrôle est intéressant sur le plan fondamental pour de multiples applications comme la vectorisation des médicaments, la détection ou la capture d'agents dangereux/polluants/toxiques, ou encore pour la catalyse en milieu confiné.

Dans ce contexte, des résultats remarquables en termes de contrôle du relargage de substrats ont récemment été décrits en utilisant des cages de coordination sensibles à des stimuli variés comme la lumière ou l'ajout d'agents chimiques extérieurs. Néanmoins, aucun exemple de libération d'invité par un stimulus redox sur la cage hôte n'a été décrit à ce jour. Par ailleurs, peu de cages électroactives sont décrites et quand elles le sont, celles-ci sont pauvres en électrons.

Sur cette base, nous nous sommes fixés comme objectif de combler ce vide par la synthèse d'une nouvelle catégorie de cages de coordination, riches en électrons, susceptibles de complexer ou d'expulser un invité par une simple modulation redox.

Dans ce manuscrit, sont donc proposées les synthèses de nouvelles cages constituées de parois riches en électrons inspirées du motif tétrathiafulvalène (TTF) ainsi que l'étude de leurs propriétés de complexation pour des substrats moléculaires ou ioniques. L'étude de la séquence de complexation/expulsion d'un invité contrôlée par voie redox est également présentée.

- Le premier chapitre de ce mémoire décrit les principes fondamentaux de la reconnaissance moléculaire à travers des exemples de récepteurs covalents ou auto-assemblés par des interactions faibles. Les principes guidant l'auto-assemblage dirigé par les métaux sont présentés et illustrés par des exemples choisis d'édifices (métalla-cages) présentant des fonctions particulières. Les différentes voies déjà décrites de libération d'un substrat invité à partir de ces cages sont discutées. Enfin, les caractéristiques du squelette tétrathiafulvalène et de certains de ses dérivés sont présentées, notamment au travers d'exemples antérieurs développés au laboratoire.

- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse de ligands variés dérivés du TTF ainsi qu'à la construction des édifices discrets correspondants, issus de leur assemblage avec divers complexes métalliques. Les propriétés électrochimiques et les caractéristiques structurales de ces métalla-cages sont également présentées.

- Le troisième chapitre est relatif à l'étude des propriétés de complexation des cages synthétisées. Une étude complète de la libération d'un invité par désassemblage de l'édifice ponctue ce travail.

-

Chapitre I : Récepteurs moléculaires commutables : État de l'art

Chapitre I Récepteurs moléculaires commutables : État de l'art

I. Chimie supramoléculaire

I.1. Quelques définitions

La chimie supramoléculaire, à la différence de la chimie moléculaire qui fait intervenir des liaisons covalentes, est basée sur l'assemblage de molécules par le biais de liaisons faibles, non-covalentes. Jean-Marie Lehn, colauréat du prix Nobel en 1987, en a donné cette définition : « *Au-delà de la chimie moléculaire, fondée sur la liaison covalente, s'étend ainsi un domaine qu'on peut nommer supramoléculaire : la chimie des interactions moléculaires, des associations de deux ou plusieurs espèces chimiques, les complexes, et de la liaison intermoléculaire.* »¹ Les liaisons intermoléculaires mises en jeu dans la chimie supramoléculaire sont variées (Tableau 1).^{2,3}

Tableau 1 : Interactions supramoléculaires typiques.³

Interaction	Energie (kJ.mol ⁻¹)	Exemple
Ion-ion	100-350	Chlorure de sodium
Ion-dipôle	50-200	Éther couronne – Na ⁺
Dipôle-dipôle	5-50	Acétone
Liaison hydrogène	4-120	ADN
Cation- π	5-80	K ⁺ dans le benzène
π - π	0-50	Benzène et graphite
van der Waals	<5	Longues chaînes alkyles, cavités d'assemblages moléculaires
Hydrophobe	Dépend de l'énergie l'interaction solvant-solvant	Composé d'inclusion dans des cyclodextrines ou des cucurbituriles

Une autre interaction qui occupe une place prépondérante dans la chimie supramoléculaire, est la liaison de coordination.^{2,3,4} Celle-ci s'opère entre un acide de Lewis (accepteur d'électrons) et une base de Lewis (donneur d'électrons) et présente une énergie élevée (50 et 200 kJ.mol⁻¹). Les acides de Lewis sont dans ce cas des métaux (chargés ou neutres) et les bases de Lewis des ligands variés (L, X). L'ensemble de ces liaisons intermoléculaires constitue une boîte à outils indispensable pour la construction de structures supramoléculaires, permettant de mettre en œuvre deux notions fondatrices de la chimie supramoléculaire que sont la « chimie hôte-invité (récepteurs moléculaires) » et « l'auto-assemblage ». Ces deux aspects sont au cœur du présent travail de thèse et font l'objet des développements suivants.

I.2. Récepteurs moléculaires

Afin de situer ce travail de thèse dans son contexte, une présentation préalable de quelques récepteurs moléculaires clés est nécessaire. En 1977, Donald J. Cram, a donné la définition suivante d'un complexe hôte-invité : « un complexe moléculaire à haut degré de structuration est composé d'au moins un hôte

¹ J. M. Lehn, *Leçons inaugurales: 1977-1980*, Collège de France, **1977**.

² J. W. Steed et J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry, Second Edition*, Wiley, VCH Weinheim, **2009**

³ J. W. Steed, D. R. Turner et K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, John Wiley & Sons, **2007**.

⁴ Y. Jean, *Molecular orbitals of transition metal complexes*, Oxford, **2005**.

et d'un invité. Une interaction hôte-invité induit un arrangement stéréo-électronique complémentaire des sites de complexation dans l'hôte et l'invité. L'hôte est défini comme une molécule organique ou un ion dont le site de complexation converge dans le complexe. L'invité est défini comme une molécule organique ou un ion dont le site de complexation diverge dans le complexe ». ⁵ En d'autres termes, la complémentarité stérique (géométrique) et électronique entre l'hôte, récepteur moléculaire dont les sites de complexations pointent en son centre, et l'invité, dont les sites de complexations divergent, est primordiale pour la formation d'un complexe hôte-invité (Figure 1).

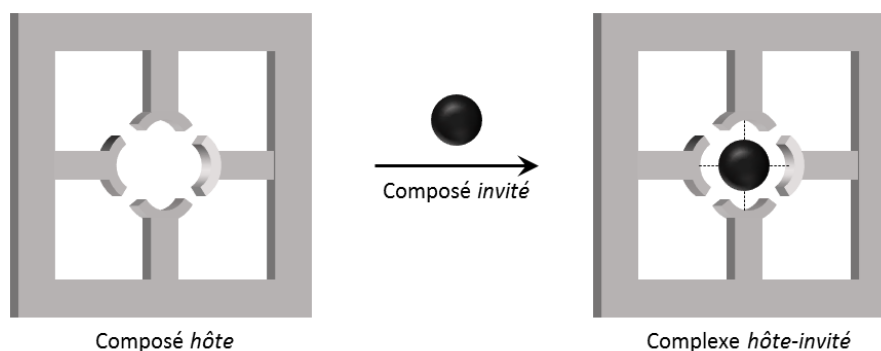


Figure 1 : Modèle supramoléculaire montrant la formation d'un complexe hôte-invité. L'hôte et l'invité sont des composés covalents.

Notons que l'espèce invitée peut être une molécule organique ou un ion (cation ou anion), dont tailles et formes sont variables.

Les récepteurs moléculaires doivent avoir une structure organisée par souci de complémentarité spatiale avec l'invité. Les chimistes se sont donc intéressés à la synthèse de nombreuses structures pouvant faire office de récepteur moléculaire.

Dans la suite de cette introduction, des exemples de récepteurs macrocycliques phares, programmés pour la complexation d'invités ioniques ou neutres, vont être brièvement présentés en fonction de la nature de l'invité.

1.2.1. Pour Invités ioniques

1.2.1.1. Cations

La complexation de cations métalliques et plus particulièrement de cations alcalins, constitue un axe historique de la chimie supramoléculaire. Plusieurs types de récepteurs existent et peuvent être classés selon leur degré d'organisation intrinsèque. Les éthers couronnes⁶ (**1.1**, Figure 2) constituent les macrocycles les plus simples décrits pour la complexation de cations. Ces derniers sont complexés au centre de la cavité des éthers couronnes via des interactions de type ion-dipôle. Les cryptants⁷ (**1.2**, Figure 2) correspondent à une extension tridimensionnelle des éthers couronnes et les sphérants⁸ (**1.3**, Figure 2) sont quant à eux des récepteurs moléculaires plus rigides.

⁵ E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2564-2571.

⁶ C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017-7036.

⁷ B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 2885-2888.

⁸ D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6752-6754.

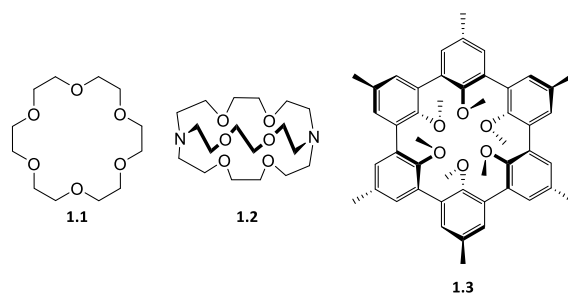


Figure 2 : Exemples de composés de type éther couronne, cryptant et sphérant.

Les calixarènes forment pour leur part une famille de macrocycles polyaromatiques (le plus souvent quatre ou cinq noyaux benzéniques) et sont plus versatiles. Outre la complexation de cations, ils permettent la complexation d'anions, voire de molécules neutres en fonction de leur degré de substitution et de la nature de leur fonctionnalisation. En effet, les outils synthétiques disponibles permettent aujourd'hui un accès contrôlé à une variété considérable de substituants R et R' (**1.4**, Figure 3), permettant de moduler efficacement les propriétés de complexation des calixarènes. Ces dérivés peuvent exister sous différentes conformations remarquables (cône (Figure 3), cône partiel, 1,3-alternée, 1,2-alternée) qui possèdent leurs propres aptitudes à complexer des cations et qui peuvent être stabilisées moyennant des substitutions adéquates.^{9,10} Notons qu'au-delà des substituants R et R', ces variations touchent également, dans une période plus récente, le remplacement des ponts méthylènes Ar-CH₂-Ar de la plateforme calixarène par des hétéroatomes tels que le soufre (thiacalixarènes / Ar-S-Ar),^{11,12} l'azote (azacalixarènes / Ar-NR''-Ar),^{13,14} ou encore l'oxygène (oxacalixarène / Ar-O-Ar).^{15,16} Ces atomes confèrent aux macrocycles résultants des caractéristiques conformationnelles distinctes et peuvent également contribuer au processus de reconnaissance d'un invité.

⁹ S. Shinkai, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8933-8968.

¹⁰ A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1713-1734.

¹¹ H. Akdas, L. Bringel, E. Graf, M. W. Hosseini, G. Mislin, J. Pansanel, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2311-2314.

¹² N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori, S. Miyano, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5291-5316.

¹³ R. Haddoub, M. Touil, Z. Chen, J.-M. Raimundo, P. Marsal, M. Elhabiri, O. Siri, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 745-752.

¹⁴ H. Tsue, K. Ishibashi, R. Tamura, in *Heterocyclic Supramolecules I*, Vol. 17 (Ed.: K. Matsumoto), Springer Berlin Heidelberg, **2008**, pp. 73-96.

¹⁵ J. W. Wackerly, M. Zhang, S. T. Nodder, S. M. Carlin, J. L. Katz, *Org. Lett.* **2014**, 16, 2920-2922.

¹⁶ J. L. Katz, M. B. Feldman, R. R. Conry, *Org. Lett.* **2005**, 7, 91-94.

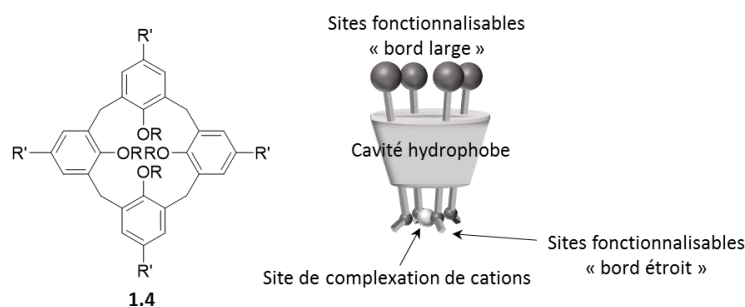


Figure 3 : Structure du calix[4]arène ($R=R'=H$) et représentation schématique de dérivés du calix[4]arène (cas de la conformation cône).

1.2.1.2. Anions

Contrairement aux cations métalliques, sphériques, les anions présentent des géométries variées : ils peuvent être sphériques (halogénures), linéaires (exemple : N_3^-), trigonaux (exemple : NO_3^-), carré plan (exemple : $[Cu(CN)_4]^{2-}$), tétraédriques (exemple : PO_4^{3-}), octaédriques (exemple : PF_6^-) ou de formes plus complexes. Les halogénures, sphériques comme les cations métalliques, présentent néanmoins des tailles plus importantes que ces derniers. Enfin, certains de ces anions présentent des domaines d'existence restreints selon le pH. L'ensemble de ces raisons rend la complexation des anions plus difficile à programmer lors de la conception d'un récepteur.

On peut citer comme exemple illustratif le cas de la famille des cyclènes qui sont des « aza éthers couronnes » (**1.5**, Figure 4).^{17,18} Des dérivés azacryptants ont également été utilisés pour la reconnaissance d'anions (**1.6**, Figure 4).^{19,20}

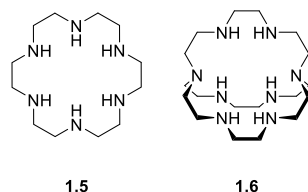


Figure 4 : Structure de l'hexacyclène **1.5** et du octazacryptant **1.6**.

La reconnaissance des ions dans ces récepteurs se fait souvent en pH acide, pH dans lequel les groupements amine sont protonés. C'est alors par interactions électrostatiques et liaisons hydrogène que les anions sont piégés dans la cavité.²¹

De nombreux macrocycles à base de pyrrole ont également été décrits. Dans cette famille, peuvent être citées les porphyrines, les porphyrines étendues (sapphyrines, rubyrines, etc.) et les calixpyrroles qui possèdent des sites donneurs de liaisons hydrogène (Figure 5).²² C'est dans la conformation cône de ces derniers que s'opère la complexation d'anions.²³

¹⁷ J. Cullinane, R. I. Gelb, T. N. Margulis, L. J. Zompa, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3048-3053.

¹⁸ A. C. Warden, M. Warren, M. T. W. Hearn, L. Spiccia, *N. J. Chem.* **2004**, 28, 1160-1167.

¹⁹ B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. Guilhem, C. Pascard, *Tetrahedron Let.* **1989**, 30, 4125-4128.

²⁰ M. A. Hossain, J. M. Llinares, C. A. Miller, L. Seib, K. Bowman-James, *Chem. Commun.* **2000**, 2269-2270.

²¹ E. García-España, P. Díaz, J. M. Llinares, A. Bianchi, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2952-2986.

²² J. L. Sessler, S. Camiolo, P. A. Gale, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 240, 17-55.

²³ P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, *Chem. Commun.* **1998**, 1-8.

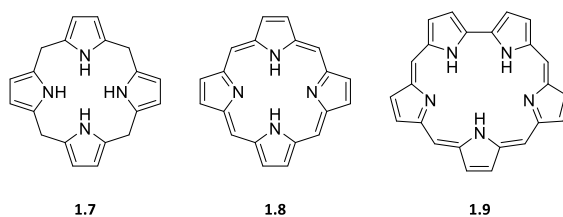


Figure 5 : Structure d'un calix[4]pyrrole **1.7**, d'une porphyrine **1.8**, et d'une sapphyrine **1.9**.

Il est intéressant de noter que des récepteurs de paires d'ions sont également développés. Ils conjuguent alors un site récepteur d'anions et un site récepteur de cations.²⁴ Trois approches sont communément utilisées pour la conception de tels récepteurs :

- récepteur en cascade (Figure 6a) possédant deux sites pour la complexation de cation générant ainsi un nouveau site pour la complexation d'anions ;
- récepteur ditopique (Figure 6b) possédant un site pour la complexation d'anion et un site pour la complexation de cation ;
- récepteur de zwitterions (Figure 6c).

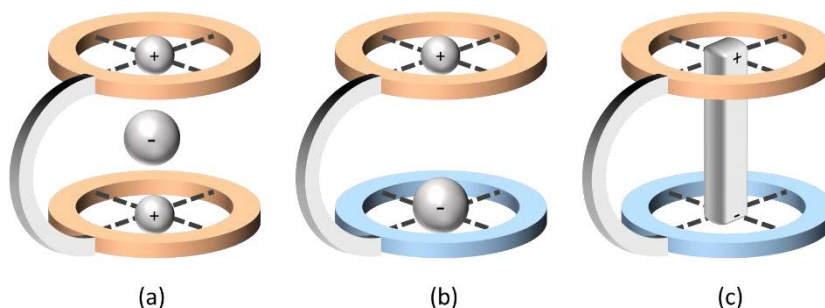


Figure 6 : Représentation des différents types de récepteur de paires d'ions : (a) récepteur en cascade, (b) récepteur ditopique et (c) récepteur de zwitterion (orange : site de complexation de cation ; bleu : site de complexation d'anion).

L'encapsulation d'invités neutres constitue un défi souvent plus difficile à relever que la complexation d'espèces chargées et fait l'objet de développements importants ces dernières années.

1.2.2. Pour Invités neutres

Plusieurs familles sont basées sur des macrocycles polyaromatiques. Ainsi, de nombreux exemples de calixarènes et résorcinarènes ont été décrits pour la complexation de molécules neutres.^{25,26,27} Ces derniers (**1.10** et **1.11**, Figure 7) possèdent une structure voisine de celle des calixarènes et existent uniquement en conformation de type « bol ». Les pillararènes ou pillarènes²⁸ (**1.12**, Figure 7) correspondent à une famille décrite plus récemment.^{29,30}

²⁴ S. K. Kim, J. L. Sessler, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3784-3809.

²⁵ W. Sliwa, C. Kozłowski, *Calixarenes and Resorcinarenes: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH, **2009**, Weinheim, Germany.

²⁶ P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, 52, 2663-2704.

²⁷ S. Shinkai, *Tetrahedron* **1993**, 49, 8933-8968.

²⁸ L.-L. Tan, Y.-W. Yang, *J. Incl. Phenom. Macro.* **2015**, 81, 13-33.

²⁹ T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T.-a. Yamagishi, Y. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5022-5023.

³⁰ N. L. Strutt, H. Zhang, S. T. Schneckeli, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2631-2642.

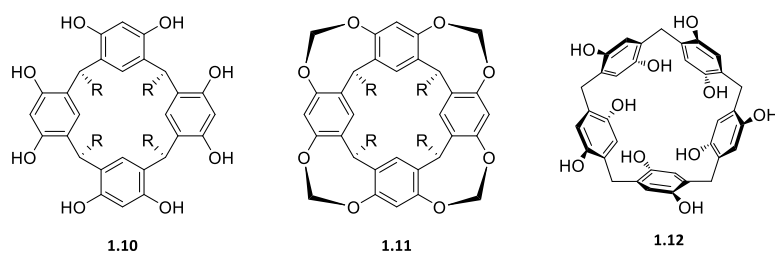


Figure 7 : Structure générale d'un [4]résorcinarène **1.10**, d'un [5]résorcinarène ponté **1.11** et d'un pillar[5]arène.

Ces cavitants, qui possèdent tous une cavité intrinsèque (cône, bol, cylindre), constituent des récepteurs parfois efficaces pour la complexation de molécules neutres. Un pas supplémentaire a été franchi par leur assemblage en dimères, covalents ou non-covalents, pour former des capsules bis-macrocycliques. Celles-ci sont plus ou moins ouvertes selon la nature et le nombre des liens qui les maintiennent. Lorsque les deux cavitants (unité calixarène ou résorcinarène) liés forment une cavité fermée, ils sont appelés carcérants et peuvent contenir un invité introduit lors de la synthèse (typiquement une ou des molécules de solvant) et deviennent des hémicarcarants lorsque la cavité est semi-ouverte, autorisant la sortie de l'invité (Figure 8).³¹

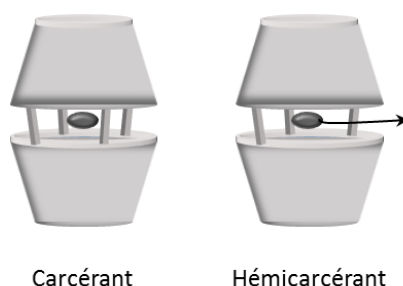


Figure 8 : Représentation schématique d'un carcérant et d'un hémicarcarant.

D'autres récepteurs coniques, cette fois d'origine naturelle, sont utilisés pour la complexation de molécules neutres : les cyclodextrines (CD).³² Ce sont des oligosaccharides cycliques qui sont facilement fonctionnalisables sur les fonctions hydroxyles. Ces récepteurs sont très utilisés dans les secteurs industriels de l'alimentaire, des cosmétiques et de la pharmacie.³³ Les cyclodextrines les plus étudiées sont l' α -CD, la β -CD (**1.13** et **1.14**, Figure 9) et la γ -CD comportant respectivement, six, sept et huit unités monomériques glucopyranoses. Au-delà de leur utilisation pour l'inclusion de molécules neutres au sein de leur cavité hydrophobe, les cyclodextrines sont utilisées pour catalyser des réactions.³⁴

³¹ A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 931-968.

³² G. Crini, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10940-10975.

³³ E. M. M. Del Valle, *Proc. Biochem.* **2004**, 39, 1033-1046.

³⁴ L. G. Marinescu, M. Bols, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4590-4593.

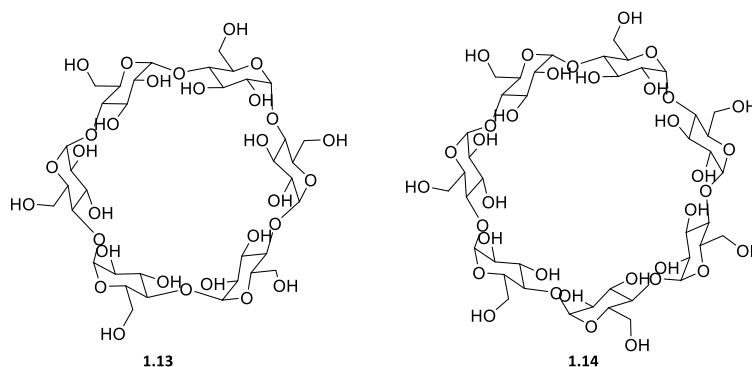


Figure 9 : Structure de l' α -cyclodextrine **1.13** et de la β -cyclodextrine **1.14**.

Une plateforme synthétique, présentant certaines analogies de propriétés avec les cyclodextrines, est également très étudiée depuis une quinzaine d'années : la famille des cucurbit[n]urils (CB[n], $n = 5-10$, Figure 10).³⁵ Elle est construite sur la base de motifs glycoluriles et, à l'instar des cyclodextrines, présente une cavité rigide, hydrophobe, ponctuée par des extrémités hydrophiles, et permet l'encapsulation de substrats variés. Cependant, leur utilisation est limitée car les CB[n] sont peu solubles dans les solvants communs et leur fonctionnalisation est difficile.

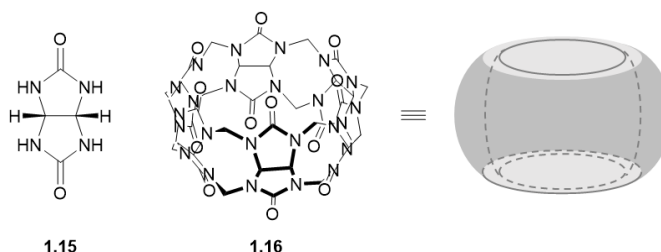


Figure 10 : Groupement glycolurile **1.15** permettant la synthèse des cucurbituriles CB[6] **1.16**.

I.3. Récepteurs moléculaires modulables électrochimiquement

Les exemples décrits dans le paragraphe précédent illustrent la grande variété (taille, forme, caractéristiques électroniques) de récepteurs naturels ou synthétiques disponibles pour la complexation de substrats. Nombre d'entre eux ont été fonctionnalisés. On peut par exemple mentionner les efforts importants déployés dans la fonctionnalisation de ces cavités à l'aide de fonctions jouant le rôle de sonde de la complexation. Ces sondes (optiques, fluorescentes, électroactives...), sont destinées à produire un signal détectable lorsqu'un substrat est complexé dans la cavité, conférant à l'ensemble des propriétés de détection (Figure 11).^{36,37,38}

³⁵ K. Kim, N. Selvapalam, Y. H. Ko, K. M. Park, D. Kim, J. Kim, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 267-279.

³⁶ T. Ogoshi, A. Harada, *Sensors* **2008**, 8, 4961.

³⁷ J. Lyskawa, M. Salle, J.-Y. Balandier, F. Le Derf, E. Levillain, M. Allain, P. Viel, S. Palacin, *Chem. Commun.* **2006**, 2233-2235.

³⁸ T. Arimura, H. Kawabata, T. Matsuda, T. Muramatsu, H. Satoh, K. Fujio, O. Manabe, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 301-306.

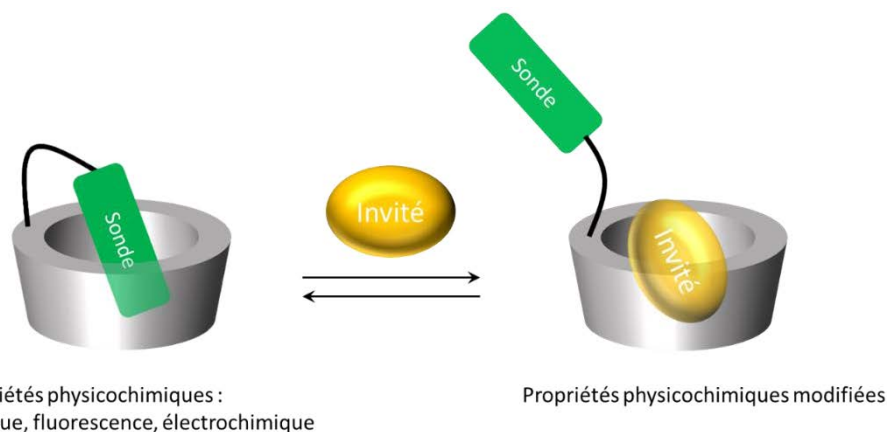


Figure 11 : Principe de détection par complexation d'invité dans la cavité d'un hôte par modification des propriétés physicochimiques.

Au-delà d'une fonctionnalisation à des fins de détection, ces mêmes récepteurs peuvent intégrer des fonctions permettant de moduler leurs propriétés de complexation à la demande. L'introduction de tels groupements, actionnables par différents types de stimulus (pH, température, irradiation, redox, agent chimique),^{39,40,41} est ainsi susceptible de modifier les caractéristiques initiales de la cavité, en changeant la taille, l'accès, la forme ou encore en la déstructurant totalement. De tels groupements vont donc être L'intérêt de ces récepteurs commutables repose sur leur capacité à piéger et à libérer à la demande un invité donné, avec des applications pouvant relever de domaines très divers comme la dépollution ou encore la vectorisation de principes actifs. Une présentation plus détaillée de ce type d'assemblage est proposée au Chapitre III. Dans ce contexte, une approche concerne l'introduction de groupements activables par voie redox, dans le but de contrôler la complexation d'invités qu'ils soient ioniques ou neutres. Une famille de ce type existe dans la littérature et s'appuie sur des récepteurs de la famille des résorcinarènes. Ces derniers présentent la caractéristique d'exister sous deux conformations stables, de symétries distinctes, qualifiées respectivement de « cerf-volant » et de « vase » (Schéma 1).^{42,43}

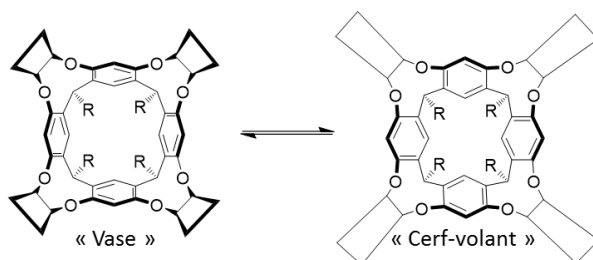


Schéma 1 : Changement de conformation d'un résorcin[4]arène fonctionnalisé, par application d'un stimulus externe (température, pH, redox).

Diederich *et Coll.* ont exploité cette caractéristique en introduisant des unités électroactives tétrathiafulvalène (TTF) sur la périphérie de la plate-forme résorcinarène (**1.17**, Figure 12). Le motif TTF est un excellent donneur- π , capable de s'oxyder réversiblement en deux étapes successives à un électron, en radical cation puis dication, à des potentiels facilement accessibles (*cf.* § III.1). Le contrôle

³⁹ T. Sakano, T. Ohashi, M. Yamanaka, K. Kobayashi, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 8359-8364.

⁴⁰ O. B. Berryman, H. Dube, J. Rebek, *Isr. J. Chem.* **2011**, 51, 700-709.

⁴¹ T. Kuwabara, A. Nakamura, A. Ueno, F. Toda, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 6297-6303.

⁴² I. Pochorovski, F. Diederich, *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 2096-2105.

⁴³ J. R. Moran, S. Karbach, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5826-5828.

par voie électrochimique vise à provoquer le passage de la structure de la conformation vase, plus stable, vers la conformation cerf-volant, par le biais de répulsions électrostatiques générées entre les deux unités TTF oxydées à l'état TTF^{2+} .⁴⁴ Le récepteur **1.17** a été synthétisé avec de faibles rendements et étudiés par voltammétrie cyclique (Figure 12). Les études ont révélé que les deux vagues d'oxydation attribuées aux deux unités TTF, sont significativement différentes l'une de l'autre. La première vague d'oxydation est élargie, ce qui témoigne de l'interaction électronique à travers l'espace des deux unités TTF oxydées à l'état $\text{TTF}^{\bullet+}$. La seconde vague apparaît plus fine, traduisant l'éloignement des deux unités TTF^{2+} dans l'espace et résultant en une conformation de type « cerf-volant ».

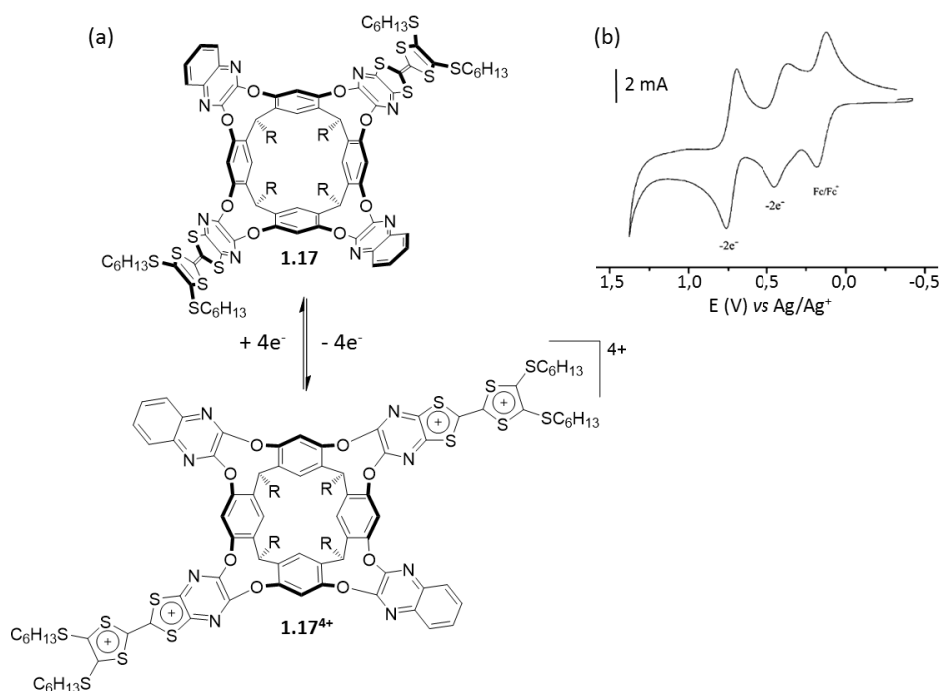


Figure 12 : (a) Changement de conformation d'un cavitant, induit par oxydation électrochimique des unités TTF ; (b) Voltammogramme cyclique de **1.17** en présence de ferrocène: C = 0.5 mM, CH₂Cl₂ (Bu₄NPF₆ (0,1 M)) vitesse de balayage 100 mV.s⁻¹.⁴⁴

Ce même groupe a récemment décrit l'extension de cette approche à des cavitants résorcin[4]arènes porteurs de motifs quinones **1.18** (Figure 13).⁴⁵ Les parois quinoxalines y ont été fonctionnalisées avec des groupements amides, accepteurs de liaisons hydrogènes. Ainsi, à l'état neutre, la conformation « cerf-volant » est favorisée et lorsque les quinones sont réduites en hydroquinones dans le tétrahydrofurane (H₂, Pd/C), des liaisons hydrogènes intramoléculaires s'établissent et favorisent la conformation « vase » (Figure 13a).

⁴⁴ M. Frei, F. Diederich, R. Tremont, T. Rodriguez, L. Echegoyen, *Helv. Chim. Acta* **2006**, 89, 2040-2057.

⁴⁵ I. Pochorovski, J. Milić, D. Kolarski, C. Gropp, W. B. Schweizer, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3852-3858.

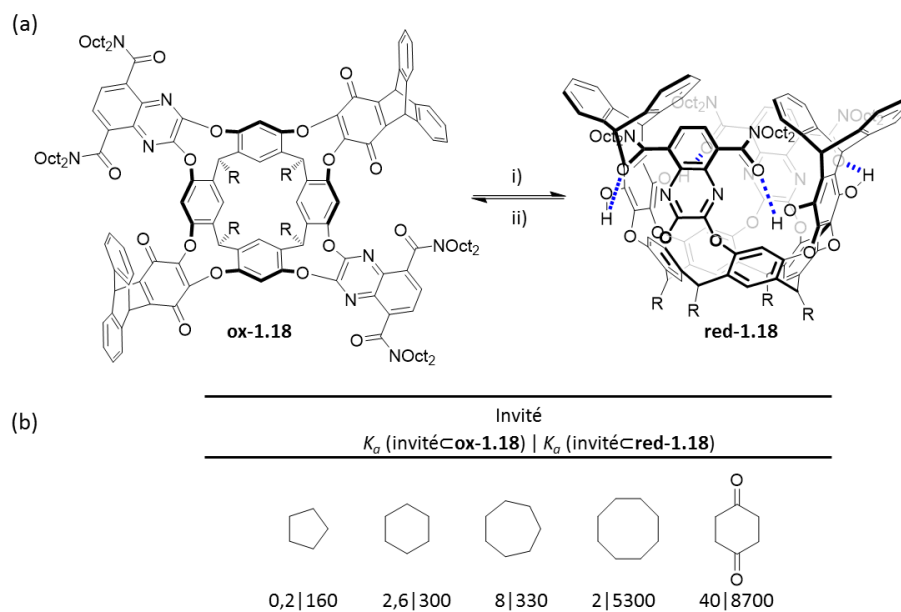


Figure 13 : (a) Changement de conformation d'un résorcin[4]arène-quinone, induit par réduction : i) H_2 , Pd/C, THF, 25°C, 3h, quantitatif ; ii) Air, CDCl_3 , quantitatif. (b) Constantes d'associations de **ox-1.18** et **red-1.18** envers différents invités.⁴⁵

Les propriétés de complexation des deux formes **ox-1.18** et **red-1.18** ont été évaluées (Figure 13b). L'étude montre que la plateforme est capable de complexer des invités uniquement dans la conformation « vase » **red-1.18**. Cette aptitude à contrôler la complexation d'invités par voie redox est remarquable. Néanmoins, la synthèse de ces récepteurs nécessite de nombreuses étapes, certaines s'opérant avec des rendements très faibles.^{44,45,46}

Une alternative possible à la construction de telles cages covalentes qui nécessitent des synthèses parfois fastidieuses et à rendements modestes, notamment lors des réactions de macrocyclisation, consiste à s'appuyer sur des stratégies d'auto-assemblage. Cette approche se caractérise par des rendements de macrocyclisation généralement élevés, à partir de briques qui sont le plus souvent simples à synthétiser. La partie suivante est dédiée à la stratégie d'auto-assemblage appliquée à la construction de récepteurs.

I.4. Récepteurs construits par auto-assemblage

L'auto-assemblage correspond à l'association réversible et spontanée de plusieurs ions ou molécules pour former des entités supramoléculaires plus grandes et plus complexes (Figure 14).^{3,47} L'étude des processus d'auto-assemblage est essentielle dans de nombreux domaines, comme pour la compréhension de phénomènes biologiques. L'association en double hélice de l'ADN (acide désoxyribonucléique) par des liaisons-hydrogène et des empilements π - π en est sans doute un des exemples les plus connus.

⁴⁶ I. Pochorovski, M.-O. Ebert, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, W. B. Schweizer, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14702-14705.

⁴⁷ G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science*, **2002**, 295, 2418-2421.

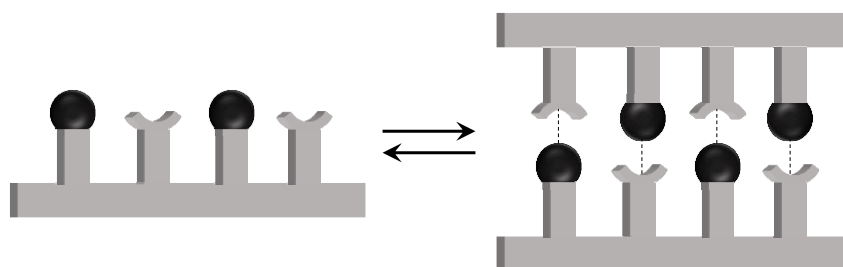


Figure 14 : Modèle d'auto-assemblage dirigé par des interactions supramoléculaires.

Le développement de ce domaine se nourrit de l'émergence de multiples axes de recherche en chimie supramoléculaire comme les rotaxanes, caténanes, hélicates, et plus généralement les machines moléculaires.^{48,49,50,51,52,53} La synthèse d'édifices auto-assemblés discrets en constitue un domaine spécifique qui connaît un essor particulier ces dernières années.⁵⁴ La construction de ces espèces discrètes peut s'appuyer sur différents types d'interactions supramoléculaires : 1) auto-assemblages générés par liaison hydrogène ; 2) auto-assemblages générés par différentes interactions non-covalentes (ion-ion, empilement π - π , cation- π , van de Waals, et effet hydrophobe) ; 3) auto-assemblages dirigés par la liaison de coordination à l'aide de complexes métalliques.

A titre d'exemple, le groupe de J. Rebek *et Coll.* a joué un rôle majeur dans le développement des capsules auto-assemblées par liaisons hydrogènes.^{55,56} Plusieurs capsules à bases résorcinarène fonctionnalisées par des groupements donneurs et accepteurs de liaisons hydrogènes ont été synthétisés (Figure 15). Notamment, le motif résorcin[4]arène possédant quatre fonctions imides (fonction à la fois donneuse et acceptrice de liaisons hydrogène) peut s'auto-assembler en solution pour former le dimère cylindrique **1.20**.⁵⁷ On peut également mentionner un exemple d'hexamère de résorcinarènes **1.21** décrit par le même groupe.^{58,59}

⁴⁸ D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2725-2828.

⁴⁹ V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3348-3391.

⁵⁰ C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005-2062.

⁵¹ R. S. Forgan, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 5434-5464.

⁵² N. Ponnuswamy, F. B. L. Cougnon, J. M. Clough, G. D. Pantoş, J. K. M. Sanders, *Science*, **2012**, 338, 783-785.

⁵³ S. F. M. van Dongen, S. Cantekin, J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 99-122.

⁵⁴ M. Fujita, T. Murase, in *From Non-Covalent Assemblies to Molecular Machines*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**, pp. 7-30.

⁵⁵ L. Adriaenssens, P. Ballester, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3261-3277.

⁵⁶ M. M. Conn, J. Rebek, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1647-1668.

⁵⁷ T. Heinz, D. M. Rudkevich, J. Rebek, *Nature*, **1998**, 394, 764-766.

⁵⁸ A. Shivanyuk, J. Rebek, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2001**, 98, 7662-7665.

⁵⁹ L. Avram, Y. Cohen, J. Rebek Jr, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5368-5375.

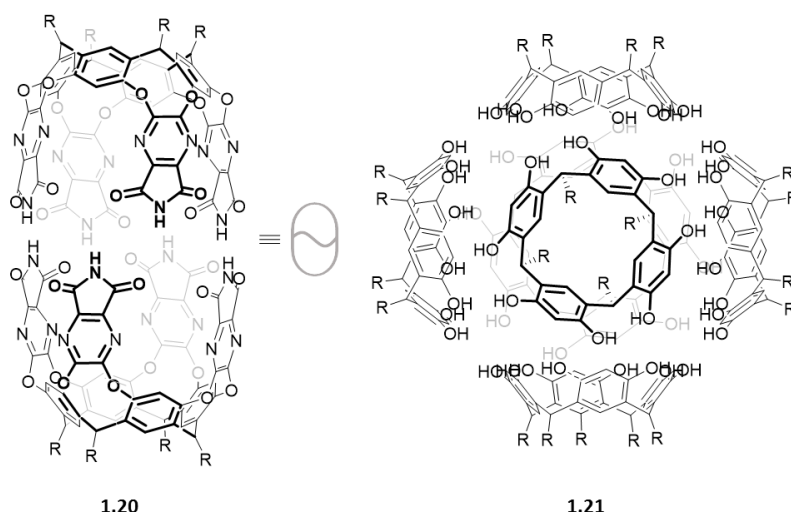


Figure 15 : Exemples de capsules auto-assemblées via des liaisons hydrogène : **1.20** (dimère) et **1.21** (hexamère), R = chaîne alkyle.^{57, 58, 59}

La capsule **1.20** est capable de complexer dans sa cavité simultanément deux invités moléculaires différents, ce qui permet de l'utiliser pour catalyser des réactions.⁶⁰ Ainsi, la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire entre le l'azoture de benzène et le phénylacétylène a été accélérée par un facteur 240 (Schéma 2). En outre, contrairement à la réaction menée en solution, seul le régioisomère-1,4 a été détecté en présence de cette capsule.⁶¹

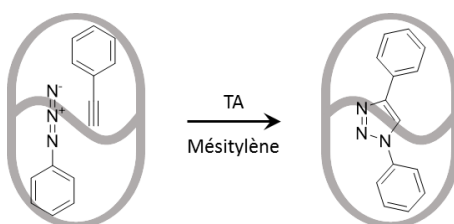


Schéma 2 : Réaction en milieu confiné entre l'azoture de benzène et le phénylacétylène.⁶¹

Un exemple d'édifice auto-assemblé par des interactions hydrophobes a été récemment décrit par le groupe de M. Yoshizawa.⁶² Il s'appuie sur l'auto-association de dérivés polyaromatiques amphiphiles en forme de « V » en milieu aqueux (Schéma 3). Cet assemblage **1.23** est capable d'encapsuler des chromophores hydrophobes, ce qui a permis de mettre en évidence le premier exemple de transfert d'énergie par résonance de type Förster (FRET) de l'hôte auto-assemblé vers l'invité.

⁶⁰ M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3418-3438.

⁶¹ J. Chen, J. Rebek, *Org. Lett.* **2002**, 4, 327-329.

⁶² K. Kondo, A. Suzuki, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2308-2312.

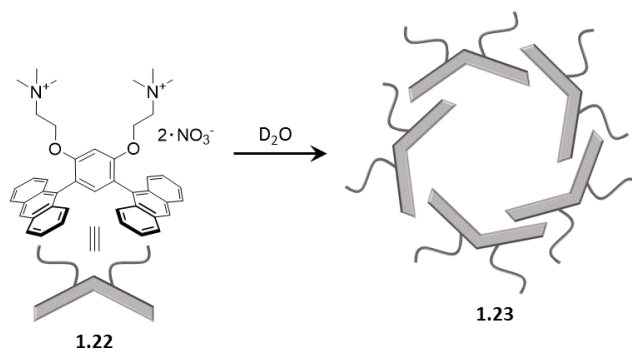


Schéma 3 : Assemblage spontané d'une molécule amphiphile dans D₂O.⁶²

Les édifices discrets construits selon un auto-assemblage dirigé par les métaux s'inscrivent directement dans ce travail de thèse et font l'objet d'un état des lieux détaillé dans le paragraphe suivant.

II. Récepteurs construits par auto-assemblage dirigé par des métaux

II.1. Généralités

L'auto-assemblage de structures discrètes dirigé par les métaux fait l'objet d'un intérêt croissant comme en atteste les multiples revues récentes sur le sujet.⁶³ Cette méthode permet de construire des macrocycles avec de hauts rendements et en une seule étape. La liaison de coordination, hautement directionnelle, permet, en fonction de la nature du ligand ainsi que de la géométrie intrinsèque du métal, de programmer ou d'anticiper la géométrie globale de l'auto-assemblage. La réversibilité cinétique entre les briques primaires (ligand donneur de liaison de coordination et complexe métallique accepteur), les intermédiaires réactionnels cinétiques et les architectures auto-assemblées, autorise le système à s'autocorriger en se dissociant et en se réassemblant pour conduire à l'édifice macrocyclique qui est thermodynamiquement le plus stable (Schéma 4).

⁶³ a) N. Ahmad, H. A. Younus, A. H. Chughtai, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 9-25 ; b) T. R. Cook, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7001-7045 ; c) S. Zarra, D. M. Wood, D. A. Roberts, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 419-432 ; d) M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 1848-1860 ; e) S. Mukherjee, P. S. Mukherjee, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2239-2248 ; f) T. R. Cook, V. Vajpayee, M. H. Lee, P. J. Stang, K.-W. Chi, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2464-2474 ; g) K. Harris, D. Fujita, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6703-6712 ; h) A. Mishra, S. C. Kang, K.-W. Chi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5222-5232 ; i) M. M. J. Smulders, I. A. Riddell, C. Browne, J. R. Nitschke, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1728-1754 ; j) M. D. Ward, P. R. Raithby, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1619-1636 ; k) H. Amouri, C. Desmarets, J. Moussa, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2015-2041 ; l) T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2012**, *113*, 734-777 ; m) L. R. MacGillivray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1110-1112 ; n) R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6810-6918 ; o) Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 349-358 ; p) S. De, K. Mahata, M. Schmittel, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1555-1575 ; q) P. Jin, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1760-1768 ; r) Y.-F. Han, W.-G. Jia, W.-B. Yu, G.-X. Jin, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3419-3434 ; s) B. H. Northrop, Y.-R. Zheng, K.-W. Chi, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1554-1563 ; t) P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2-20 ; u) B. Therrien, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2445-2453 ; v) M. Yoshizawa, J. K. Klosterman, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3418-3438 ; w) M. W. Cooke, D. Chartrand, G. S. Hanan, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 903-921 ; x) S. J. Dalgarno, N. P. Power, J. L. Atwood, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 825-841 ; y) B. H. Northrop, D. Chercka, P. J. Stang, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11495-11503 ; z) B. H. Northrop, H. B. Yang, P. J. Stang, *Chem. Commun.* **2008**, 5896-5908.

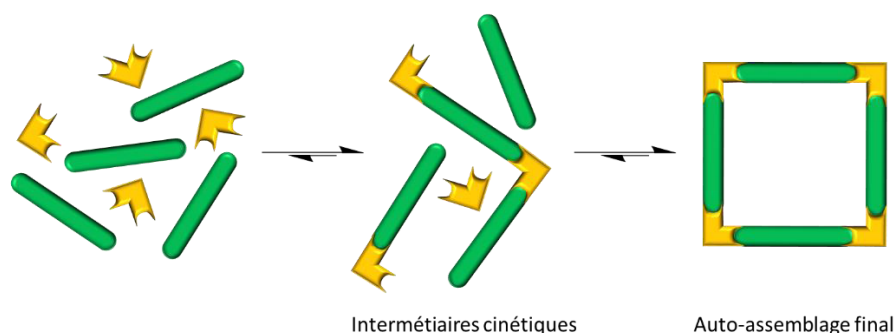


Schéma 4 : Représentation schématique de la formation d'un carré auto-assemblé à partir d'un coin métallique carré plan et d'un ligand linéaire bis-monodentate.

II.1.1. Synthèse des édifices auto-assemblés

Les réactions d'auto-assemblage dirigées par les métaux nécessitent deux prérequis : 1) les deux précurseurs doivent préférentiellement être structurellement rigides et posséder des angles d'approches prédéfinis ; 2) les deux précurseurs doivent être mélangés dans des conditions stœchiométriques. Ainsi, il est possible de construire des structures dont la géométrie est polygonale (cas de ligands ditopiques en présence de complexes métalliques à deux sites vacants) ou polyédrique (Figure 16). Cette stratégie offre donc une multitude de possibilités, par combinaison raisonnée entre ligands polytopiques et complexes métalliques.

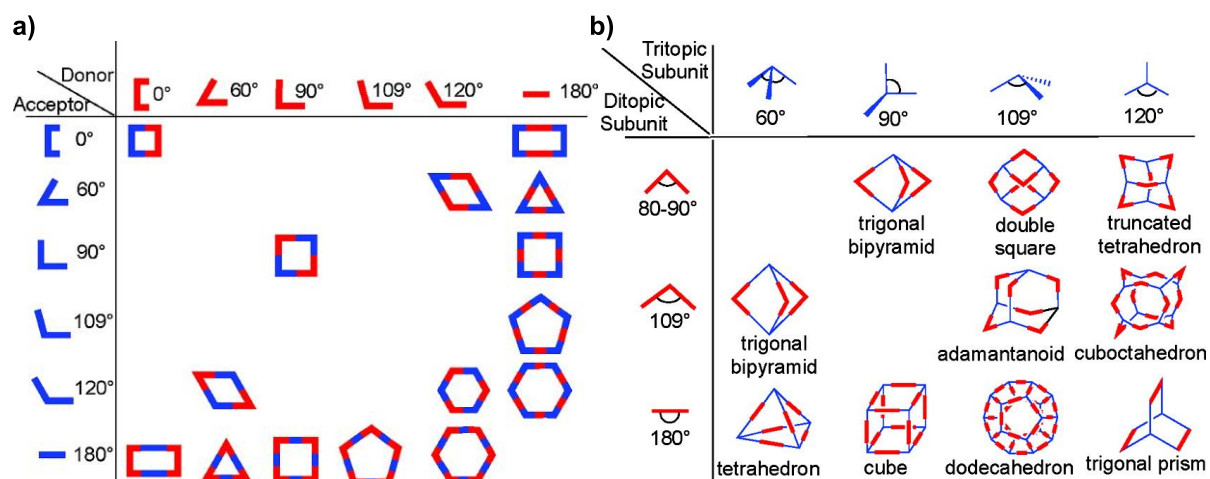


Figure 16 : a) Combinaison de différentes unités pour accéder à des polygones variés ; b) architectures 3D formées par combinaisons d'unités ditopiques et tritopiques. Copyright © 2011 American Chemical Society.⁶³ⁿ

Un exemple précurseur a été décrit par Fujita *et Coll.* en 1990 (**1.24**, Schéma 5).⁶⁴ Un carré est auto-assemblé en milieu aqueux à partir de la 4,4'-bipyridine et d'un complexe de palladium (II) *cis*-bloqué par un groupement éthylène diamine (*en*). Dès lors, de nombreux autres exemples de polygones auto-

⁶⁴ M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645-5647.

assemblés ont été décrits comme des parallélogrammes,⁶⁵ des triangles,⁶⁶ des carrés,⁶⁷ des pentagones,⁶⁸ des hexagones,⁶⁹ etc.

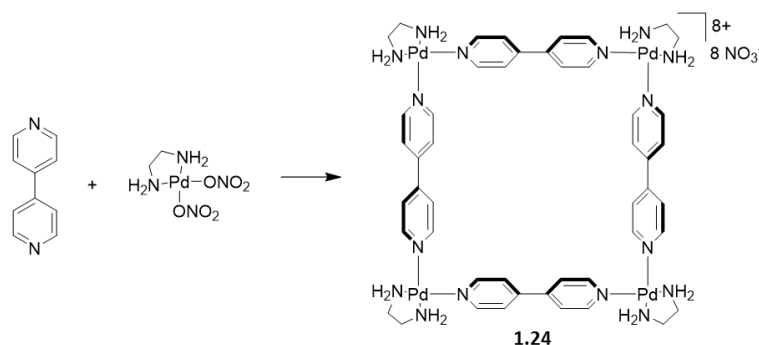


Schéma 5 : Carré métalla-assemblé décrit par Fujita et Coll.⁶⁴

L'extension de cette stratégie à des ligands porteurs de plus de deux sites coordinants a rapidement donné naissance à une variété considérable de systèmes discrets tridimensionnels. Ces cages peuvent être tétraédriques,⁷⁰ cubiques,⁷¹ octaédriques (**1.25**, Figure 17a)⁷² ou encore atteindre des degrés de complexité remarquables comme l'ont décrit Fujita *et Coll.* avec des pseudo-sphères **1.27** comportant jusqu'à 24 atomes de palladium (II) et 48 ligands (géométrie rhombicuboctaédrique, Figure 17b).⁷³

⁶⁵ M. Fujita, F. Ibukuro, H. Hagihara, K. Ogura, *Nature* **1994**, 367, 720-723.

⁶⁶ E. Zangrando, M. Casanova, E. Alessio, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4979-5013.

⁶⁷ F. Wurthner, C.-C. You, C. R. Saha-Moller, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 133-146.

⁶⁸ S.-H. Hwang, P. Wang, C. N. Moorefield, L. A. Godinez, J. Manriquez, E. Bustos, G. R. Newkome, *Chem. Commun.* **2005**, 4672-4674.

⁶⁹ P. J. Stang, N. E. Persky, J. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4777-4778.

⁷⁰ M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2009**, 4487-4499.

⁷¹ S. Roche, C. Haslam, S. L. Heath, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **1998**, 1681-1682.

⁷² M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, 378, 469-471.

⁷³ Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, *Science* **2010**, 328, 1144-1147.

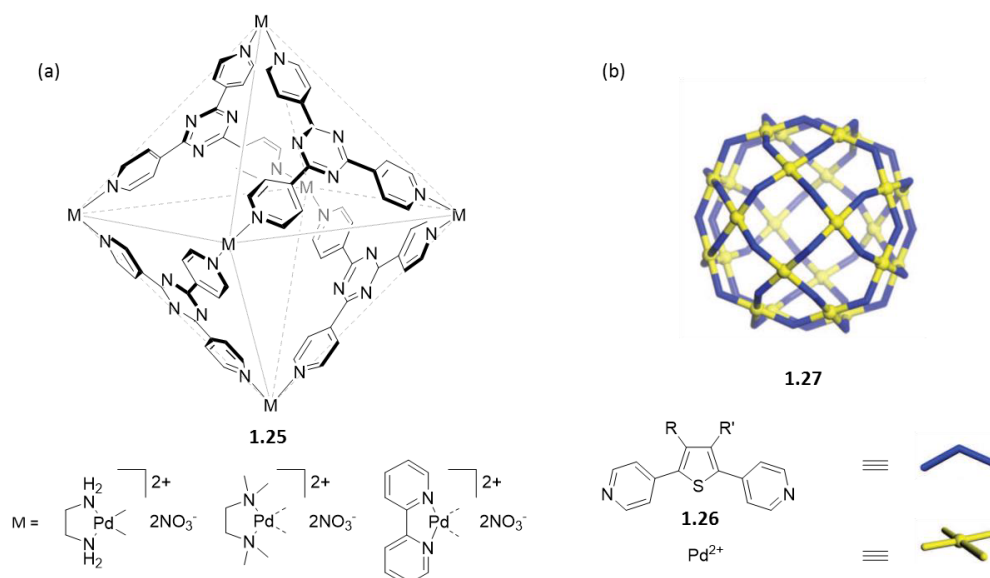


Figure 17 : (a) Octaèdre **1.25** et (b) pseudo-sphère rhombicuboctaédrique (**1.27a** : R, R' = H, **1.27b** : R, R' = -OCH₂CH₂O-).^{72, 73}

Il est important de noter que très généralement ces métalla-assemblages sont multichargés puisque porteurs de centres métalliques cationiques et que les ligands utilisés sont neutres. Ces charges peuvent éventuellement interférer dans les propriétés de complexation des cavités résultantes.

La synthèse d'édifices neutres est également possible mais moins documentée (*cf.* Chap. II § II.2.4). Ils sont préparés : 1) soit en utilisant un ligand chargé négativement⁷⁴ ; 2) soit en utilisant un centre métallique neutre et un ligand neutre.⁷⁵

II.1.2. Méthodes de caractérisation

Au-delà des méthodes de synthèse propres à cette stratégie d'auto-assemblage, une étape essentielle et souvent délicate compte-tenu de la haute symétrie des produits obtenus, concerne la caractérisation des édifices obtenus. La caractérisation définitive requiert le plus souvent une combinaison de plusieurs analyses, dépassant les techniques couramment utilisées en synthèse organique.

II.1.2.1. RMN

La RMN constitue évidemment un outil essentiel de caractérisation de ces assemblages. Il est souvent utile d'opérer sur plusieurs noyaux (¹H, ¹⁹F, ³¹P ou encore ¹⁹⁵Pt), ces derniers étant souvent présents dans les assemblages. On peut noter que pour un ligand polytopique donné, la formation d'une structure géométriquement symétrique s'accompagne classiquement d'une simplification notoire des spectres RMN ¹H et ¹³C. De même, dans le cas des polygones à base bis(phosphine), un signal unique en RMN ³¹P est caractéristique d'atomes de phosphores magnétiquement équivalents, et confirme la symétrie globale de l'architecture étudiée. Plusieurs signaux en RMN ³¹P peuvent donc inversement traduire la présence en solution d'un mélange de composés.

Une méthode RMN complémentaire extrêmement utile est la RMN DOSY (*Diffusion Ordered Spectroscopy*). Bien que les expériences de RMN en diffusion soient connues depuis 50 ans,⁷⁶ ce n'est

⁷⁴ N. Das, P. S. Mukherjee, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13950-13951.

⁷⁵ J. K. Clegg, S. S. Iremonger, M. J. Hayter, P. D. Southon, R. B. Macquart, M. B. Duriska, P. Jensen, P. Turner, K. A. Jolliffe, C. J. Kepert, G. V. Meehan, L. F. Lindoy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1075-1078.

⁷⁶ E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 288-292.

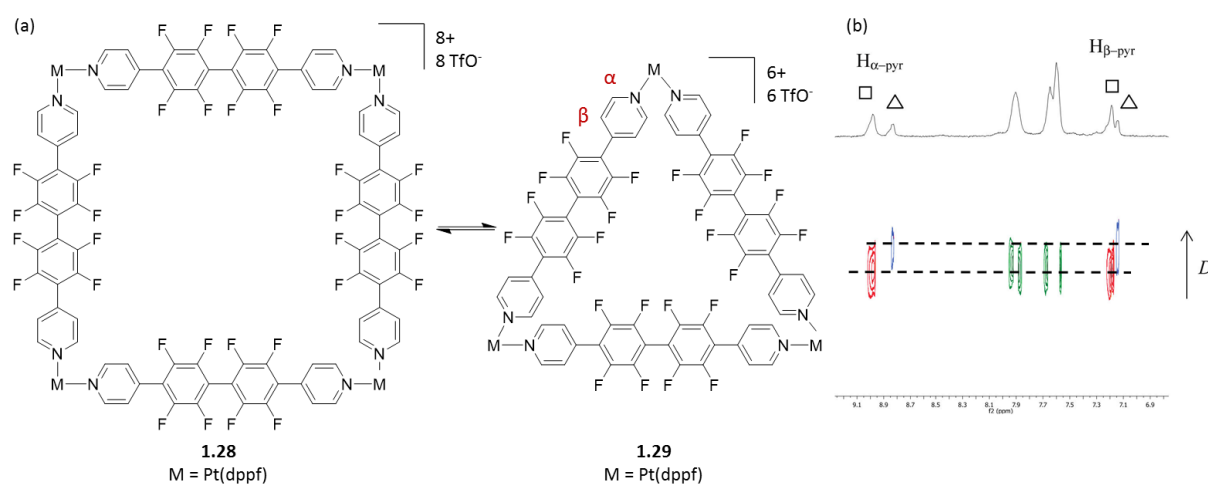
qu'au milieu des années 90 que la RMN en diffusion a fait son entrée dans le domaine de la chimie supramoléculaire.⁷⁷ La séquence communément utilisée dans les appareils commerciaux (LED, *longitudinal eddy current*)⁷⁸ permet, après transformation mathématique (transformée de Laplace), d'extraire deux informations essentielles : le nombre d'espèces en solution, et leurs tailles relatives. En effet, les spectres ainsi obtenus sont représentés en deux dimensions, avec en abscisse le déplacement chimique et en ordonnée le coefficient de diffusion correspondant. Ainsi, la présence d'un alignement unique de l'ensemble des taches de diffusion indique la présence d'une seule espèce en solution. La RMN DOSY donne un accès direct au coefficient de diffusion hydrodynamique D des constituants en solution. Il est alors possible de déterminer approximativement le rayon hydrodynamique (r_H) de l'espèce concernée à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein (

Équation 1).^{79,80}

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H}$$

Équation 1 : Equation de Stokes-Einstein ; D représente le coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), k_B la constante de Boltzmann ($1,380 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), T la température absolue (K), η la viscosité du solvant (Pa.s) et r_H le rayon hydrodynamique (m) aussi appelé le rayon de Stokes.

Afin d'illustrer l'intérêt de la RMN DOSY pour différencier plusieurs espèces métalla-assemblées en solution, prenons l'exemple d'une solution contenant le mélange des carré et triangle **1.28** et **1.29** (Figure 18).⁸¹ Les structures carré et triangle sont souvent en équilibre et il est difficile de les identifier par RMN 1D. La RMN DOSY permet, par l'extraction des coefficients de diffusion des espèces, de différencier les tailles relatives de ces dernières (Figure 18). Ici le triangle (de plus petite taille que le carré) possède un coefficient de diffusion ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) plus important que celui du carré.



⁷⁷ O. Mayzel, Y. Cohen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1901-1902.

⁷⁸ S. J. Gibbs, C. S. Johnson Jr, *J. Magn. Reson.* (1969) **1991**, 93, 395-402.

⁷⁹ L. Avram, Y. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 586-602.

⁸⁰ Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 520-554.

⁸¹ M. Ferrer, A. Pedrosa, L. Rodríguez, O. Rossell, M. Vilaseca, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9438-9449.

Figure 18 : (a) Équilibre carré **1.28** / triangle **1.29**. (b) RMN DOSY (CD₂Cl₂) du mélange **1.28/1.29**.⁸¹

II.1.2.2. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse constitue une technique d'analyse particulièrement utile dans la détermination de la stoechiométrie des assemblages supramoléculaires.⁸² Plusieurs modes d'ionisation sont utilisées :

- impact électronique (EI)
- bombardement par atome rapide (FAB)
- désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI)
- ionisation par électrospray (ESI).

Parmi ces différents modes, l'EI et le FAB présentent l'inconvénient de générer un haut degré de fragmentation, ce qui est dommageable pour l'analyse d'espèces supramoléculaires. Il en est de même pour l'ionisation MALDI qui peut parfois altérer les ions et par conséquent empêcher leur analyse.

Le mode d'ionisation ESI est une méthode qui permet d'analyser les espèces en solution. L'énergie engagée est souvent moins importante ce qui permet de limiter ou même d'empêcher la fragmentation des ions. Cette méthode d'ionisation est celle qui est privilégiée lors de l'analyse des métalla-assemblages. Il est alors possible d'observer différents ions identifiés par leur rapport m/z . Un pas supplémentaire a été franchi avec l'utilisation d'analyseurs de masse par résonance cyclotronique d'ions par transformée de Fourier (FTICR).⁸³ La détection est basée sur la désexcitation (après application d'un champ magnétique intense) des ions à leur fréquence cyclotronique. Chaque ion identifié possède une fréquence de rotation qui lui est propre. Une fois le signal électrique traduit, le signal récupéré subit une transformation mathématique de type Fourier. Le spectre de masse est ainsi obtenu et les ions peuvent être identifiés aux rapports m/z correspondants. Les résolutions élevées atteintes par cette technique (10^4 – 10^6) permettent d'identifier avec une grande précision les ions formés. Cette technique a notamment été utilisée pour la caractérisation de nombreux métalla-assemblages cationiques.^{84,85,86,87}

Pour les métalla-assemblages neutres, la technique de MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation*) peut être utilisée dans certains cas.⁸⁸

II.1.2.3. Diffraction des rayons X

Cette technique permet de déterminer la structure des auto-assemblages à l'état solide, qui n'est donc pas nécessairement l'espèce majoritaire en solution. Elle nécessite l'obtention de monocristaux,

⁸² M. Kogej, C. A. Schalley, *Analytical Methods in Supramolecular Chemistry*, Wiley, **2007**, 104-162.

⁸³ A. G. Marshall, C. L. Hendrickson, G. S. Jackson, *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, *17*, 1-35.

⁸⁴ R. W. Troff, R. Hovorka, T. Weilandt, A. Lutzen, M. Cetina, M. Nieger, D. Lentz, K. Rissanen, C. A. Schalley, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8410-8420.

⁸⁵ W. Meng, B. Breiner, K. Rissanen, J. D. Thoburn, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3479-3483.

⁸⁶ A. Sautter, B. K. Kaletaş, D. G. Schmid, R. Dobrawa, M. Zimine, G. Jung, I. H. M. van Stokkum, L. De Cola, R. M. Williams, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6719-6729.

⁸⁷ Y. K. Kryshenko, S. R. Seidel, D. C. Muddiman, A. I. Nepomuceno, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9647-9652.

⁸⁸ P. H. Dinolfo, M. E. Williams, C. L. Stern, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12989-13001.

souvent difficiles à obtenir pour ces édifices de grande taille. Ceux-ci intègrent en effet une cavité propice à l'inclusion de molécules de solvant, dont la désorption conduit souvent à la dégradation du cristal. En pratique, les monocristaux sont isolés de la solution à partir de laquelle ils ont été obtenus à l'aide d'une huile amorphe et les enregistrements sont réalisés à basse température afin de limiter leur dégradation.

II.2. Propriétés et exemples d'applications

A l'instar des grandes familles de récepteurs covalents décrits en § I.2.2 (calixarènes, cucurbituriles, résorcinarènes, ...) qui ont été le siège de différents types de substitution visant à leur apporter une fonctionnalité supplémentaire (détection, libération contrôlée d'un l'invité), la fonctionnalisation des cavités auto-assemblées par des métaux connaît des développements importants.^{89,67} L'objectif poursuivi par les chercheurs est dans ce cas d'exploiter ou de coupler différents types de propriétés, comme l'aptitude à la complexation d'invités,⁹⁰ l'activité redox,⁹¹ ou la photoluminescence.^{92,93} Certaines de ces propriétés peuvent être utilisées pour des applications dans des domaines variés comme la détection,⁶⁷ la catalyse et réactivité^{60,94} et la vectorisation de principes actifs.^{95, 96}

II.2.1. Encapsulation d'invités dans les auto-assemblages

La complexation d'invités dans les édifices auto-assemblés permet d'accéder à de nombreuses applications comme la détection, la catalyse ou encore la vectorisation de principes actifs de médicaments.⁹⁷

II.2.1.1. Reconnaissance d'ions

La complexation de cations dans les cavités des édifices auto-assemblés a notamment été étudiée par K. Raymond *et Coll.* dans des cages tétraédriques M_4L_6 (M = métal, L = ligand ; M = Ga (III), Al (III), In (III), Fe (III) Ti (IV) et Sn (IV)) où les centres métalliques occupent les coins du tétraèdre et où les ligands, à base de bis-cathécolates linéaires symétriques, forment les arêtes.^{98,99} Il a notamment été possible de complexer sélectivement dans la cavité hydrophobe du tétraèdre **1.30**, des invités monocationiques tels que NMe_4^+ , NEt_4^+ , $NMe_2Pr_2^+$, Pr_4N^+ et PEt_4^+ . L'affinité pour un invité donné dépend alors de sa taille, de son caractère hydrophobe ou encore de son enthalpie de désolvatation.¹⁰⁰

⁸⁹ T. R. Cook, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2015**, DOI: 10.1021/cr5005666.

⁹⁰ A. Kumar, S.-S. Sun, A. J. Lees, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 922-939.

⁹¹ V. Croué, S. Goeb, M. Sallé, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7275-7289.

⁹² M. W. Cooke, D. Chartrand, G. S. Hanan, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 903-921.

⁹³ L. Xu, Y.-X. Wang, H.-B. Yang, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 867-890.

⁹⁴ C. J. Brown, F. D. Toste, R. G. Bergman, K. N. Raymond, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 3012-3035.

⁹⁵ T. R. Cook, V. Vajpayee, M. H. Lee, P. J. Stang, K.-W. Chi, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 2464-2474.

⁹⁶ B. Therrien, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 484-491.

⁹⁷ D. Preston, A. Fox-Charles, W. K. Lo, J. D. Crowley, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9042-9045.

⁹⁸ D. L. Caulder, R. E. Powers, T. N. Parac, K. N. Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1840-1843.

⁹⁹ D. L. Caulder, C. Brückner, R. E. Powers, S. König, T. N. Parac, J. A. Leary, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8923-8938.

¹⁰⁰ T. N. Parac, D. L. Caulder, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8003-8004.

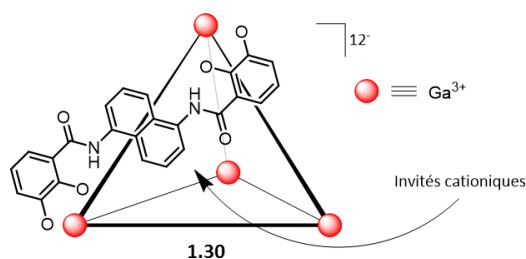


Figure 19 : Structure du tétraèdre anionique **1.30**.¹⁰⁰

La complexation d'anions dans les auto-assemblages a fait l'objet d'une revue récente.¹⁰¹ Les anions complexés dans les cavités sont souvent de petits anions inorganiques (par exemple BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^-). La complexation d'anions plus volumineux, comme le dianion dodécafluoro-*closo*-dodécaborate ($\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$), de forme icosaédrique, a été décrite en 2013 indépendamment par les groupes de G. Clever¹⁰² et J. Nitschke.¹⁰³ Ainsi, Nitschke *et Coll.* ont montré que l'auto-assemblage $\text{Fe}_{12}\text{L}_{12}$ (**1.31**) possédant une cavité de volume 2768 \AA^3 (Figure 20) permet la complexation de l'anion $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ avec une constante d'association de $K_a = 3,8 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$ dans l'acétonitrile.¹⁰³

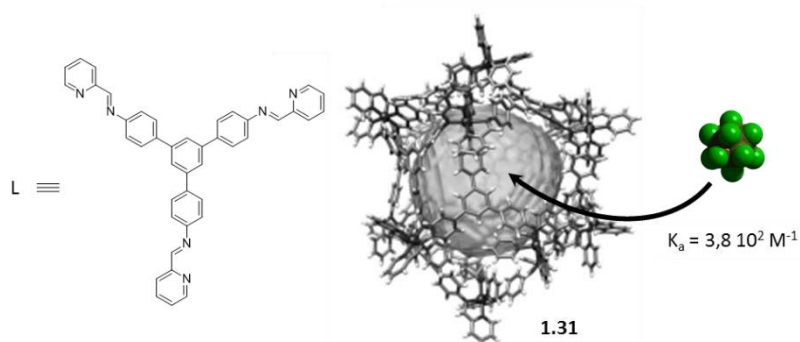


Figure 20 : Structure du ligand L dans l'assemblage **1.31** et structure RX de la cage **1.31** issue de la réaction de L (formé in situ) avec $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ dans un mélange acétonitrile/méthanol 1:1 (représentation du volume de la cavité par calcul VOIDOO¹⁰⁴). L'invité est l'anion $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$.¹⁰³

II.2.1.2. Reconnaissance de molécules neutres

Un des paramètres clés de la complexation de molécules neutres par des métalla-cages est la désolvatation. En effet, il est nécessaire que l'affinité de l'invité pour la cavité hydrophobe soit plus forte que l'enthalpie de solvatation de l'invité. Il est alors important que la taille et la forme de la cavité ainsi que celles de l'invité soient complémentaires pour maximiser les interactions entre ces deux entités.

Les cages hydrosolubles sont particulièrement intéressantes puisqu'elles permettent de solubiliser des molécules organiques apolaires insolubles en milieu aqueux.¹⁰⁵ M. Yoshizawa *et Coll.* ont décrit récemment la synthèse d'une capsule métalla-assemblée **1.32** pouvant solubiliser dans un milieu très

¹⁰¹ R. Custelcean, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1813-1824.

¹⁰² M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1319-1323.

¹⁰³ R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9027-9030.

¹⁰⁴ G. J. Kleywegt, T. A. Jones, *Acta Crystallogr. D* **1994**, 50, 178-185.

¹⁰⁵ T. Kusakawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3142-3144.

polaire des molécules aromatiques apolaires telles que le pyrène, le triphénylène, mais aussi des invités tridimensionnels comme le corannulène ou le C₆₀ (Figure 21).^{106,107,108,109}

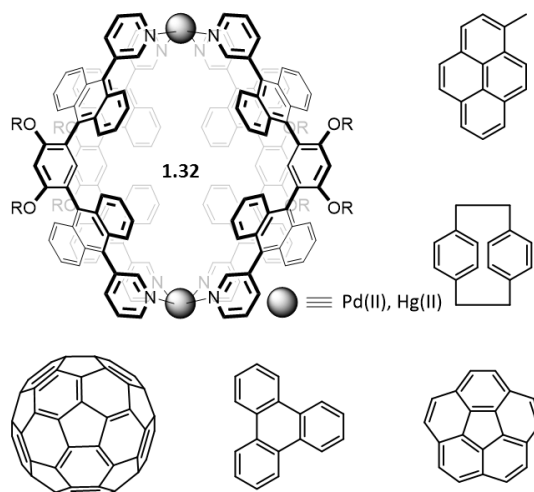


Figure 21 : Structure de la capsule auto-assemblée **1.32** et exemples d'invités neutres encapsulés dans cette dernière.^{106,107,108,109}

II.2.2. Auto-assemblages fonctionnels

Pour des raisons analogues à celles indiquées pour les récepteurs covalents (*cf.* § I.2), les efforts se sont progressivement enrichis de la nécessité de donner une fonction à ces cages toujours plus sophistiquées. On peut à cet égard mentionner le titre donné à un article de revue par F. Würthner « *Metallosupramolecular squares: from structure to function* », ⁶⁷ et ce dès 2004, soit une quinzaine d'années après le métallacycle décrit par M. Fujita.⁶⁴ Ainsi, ces auto-assemblages peuvent intégrer différents types de fonctions (par exemple un fluorophore ou une unité électroactive) leur conférant des propriétés diverses (détection, catalyse, vectorisation). Quelques exemples illustratifs sont mentionnés ci-dessous, une attention plus particulière étant portée aux auto-assemblages électroactifs,⁹¹ au cœur de ce projet de thèse.

II.2.2.1. Auto-assemblages photoactifs

La construction d'auto-assemblages photoactifs et notamment fluorescents, est intéressante compte-tenu des applications potentielles dans des domaines aussi divers que la détection ou la préparation de dispositifs photo-électriques.^{132,110}

Pistolis *et Coll.* ont par exemple récemment décrit le rhomboïde **1.33** auto-assemblé à l'aide de deux fragments dérivés de 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (BODIPY) (Figure 22).¹¹¹ Aucune extinction de la fluorescence propre aux unités BODIPY n'est observée dans le métallacycle. Les auteurs ont par ailleurs mis en évidence l'aptitude de **1.33** à complexer du 1,3,6,8-tetrasulfo-pyrène, et

¹⁰⁶ N. Kishi, Z. Li, K. Yoza, M. Akita, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11438-11441.

¹⁰⁷ N. Kishi, Z. Li, Y. Sei, M. Akita, K. Yoza, J. S. Siegel, M. Yoshizawa, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 6313-6320.

¹⁰⁸ N. Kishi, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3604-3607.

¹⁰⁹ M. Yamashina, T. Yuki, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 4200-4204.

¹¹⁰ A. K. Bar, R. Chakrabarty, G. Mostafa, P. S. Mukherjee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8455-8459.

¹¹¹ N. Karakostas, I. M. Mavridis, K. Seintis, M. Fakis, E. N. Koini, I. D. Petsalakis, G. Pistolis, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 1362-1365.

l'existence de transferts d'énergie unidirectionnels intra-hôte mais aussi de l'invité vers l'hôte par spectroscopie de fluorescence.

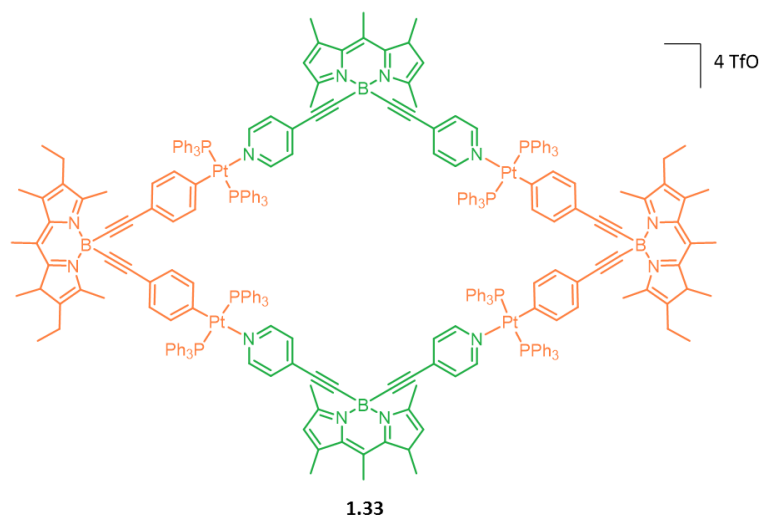


Figure 22 : Structure du métallacycle **1.33** constitué de deux unités BODIPY différentes.¹¹¹

Un autre exemple récent concerne le tétraèdre **1.34**, auto-assemblé à partir d'un ligand dérivé BODIPY et de Fe(II).¹¹² Alors qu'aucun changement de fluorescence n'est observé en présence des anions triflate, nitrate, hexafluorophosphate, perchlorate, tétrafluoroborate, bromure ou iodure, les anions acétate, azoture, fluorure et chlorure induisent un accroissement de la fluorescence, traduisant ainsi le potentiel de **1.34** pour la détection spécifique de certains anions.

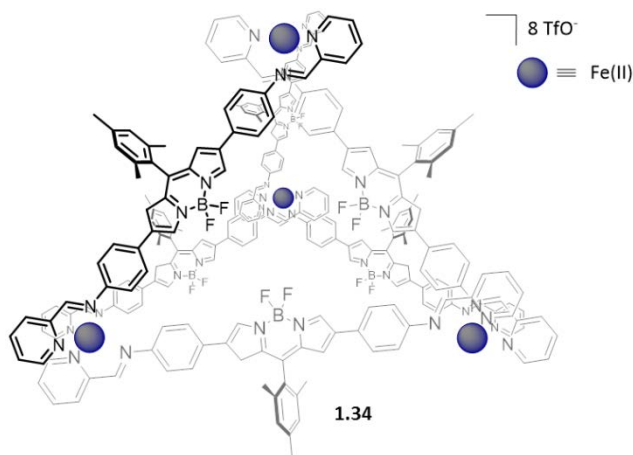


Figure 23 : Structure du tétraèdre **1.34** formé avec 6 unités fluorophores BODIPY.¹¹²

II.2.2.2. Catalyse et réactivité

A l'instar des travaux menés sur les cages covalentes visant à exploiter le confinement des espèces dans la cavité pour en exalter la réactivité,¹¹³ l'auto-assemblage dirigé par les métaux offre l'opportunité de développer cette approche avec des cages dont formes et tailles peuvent en principe

¹¹² P. P. Neelakandan, A. Jimenez, J. R. Nitschke, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 908-915.

¹¹³ D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1991**, 30, 1024-1027.

être déclinées à volonté. Cet axe novateur^{114,115,116,117,118,119,120} est l'objet d'un engouement intense comme l'illustrent les revues de groupes leaders comme « *Reactivity within a confined self-assembled nanospace* » par Reek et Coll.,¹²¹ « *Functional Molecular Flasks: New Properties and Reactions within Discrete, Self-Assembled Hosts* » par M. Fujita et Coll.⁶⁰ ou encore « *Supramolecular Catalysis in Metal-Ligand Cluster Hosts* » par K. Raymond et Coll.⁹⁴

La catalyse et la réactivité dans ces systèmes métalla-assemblés peuvent ainsi permettre d'accéder à des réactions inaccessibles dans les conditions habituelles de synthèse, en solution.

Dans l'exemple ci-dessous (Schéma 6)¹¹⁹ la réaction de Diels-Alder entre le *N*-cyclohexylphthalimide (ou maléimide) **1.35** et un 9-anthracène **1.36** en présence de la cage **1.25** a permis de mettre en évidence la formation d'un adduit-1,4 inhabituel **1.37** avec des rendements s'échelonnant de 55 % à 92 % en fonction du substituant R. En effet, les réactions entre anthracène et diénophiles s'opèrent généralement au niveau du benzène central.^{122,123} Les auteurs expliquent cette réactivité par l'orientation des invités dans la cage¹²⁴ qui maintient par des interactions hydrophobes et π - π le cycle extérieur de l'anthracène et la double liaison du maléimide à proximité.¹¹⁹

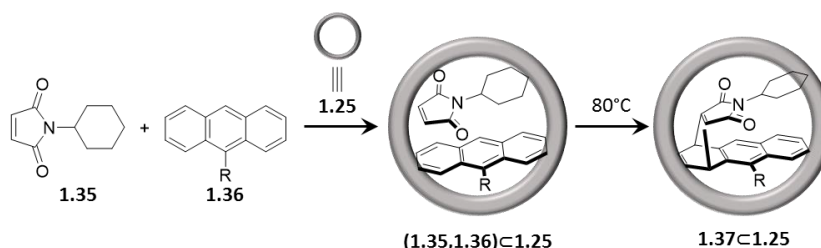


Schéma 6 : Catalyse d'une réaction de Diels-Alder par la cage **1.25**, R = CO₂H, 92 %, R = CN, 88 %, R = CH₂=CH₂, 80 %, R = H, 55 %.¹¹⁹

II.2.2.3. Auto-assemblages redox-actifs^{91,125,126}

La construction de métalla-assemblages électroactifs peut en principe être réalisée à partir de précurseurs eux-mêmes redox-actifs. Le caractère redox provient alors soit du complexe métallique, soit du ligand ou encore des deux à la fois. Dans la littérature, la majorité des auto-assemblages électroactifs décrits sont électroréductibles. En effet, les édifices auto-assemblés sont souvent

¹¹⁴ C. García-Simón, R. Gramage-Doria, S. Raoufmoghaddam, T. Parella, M. Costas, X. Ribas, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 2680-2687.

¹¹⁵ S.-L. Huang, Y.-J. Lin, T. S. A. Hor, G.-X. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8125-8128.

¹¹⁶ Y. Inokuma, M. Kawano, M. Fujita, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 349-358.

¹¹⁷ Z. J. Wang, C. J. Brown, R. G. Bergman, K. N. Raymond, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7358-7360.

¹¹⁸ S. Horiuchi, Y. Nishioka, T. Murase, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3460-3462.

¹¹⁹ M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *Science* **2006**, 312, 251-254.

¹²⁰ M. M. J. Smulders, J. R. Nitschke, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 785-788.

¹²¹ T. S. Koblenz, J. Wassenaar, J. N. H. Reek, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 247-262.

¹²² M.-F. Cheng, W.-K. Li, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, 630-638.

¹²³ P. v. R. Schleyer, M. Manoharan, H. Jiao, F. Stahl, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3643-3646.

¹²⁴ M. Yoshizawa, M. Tamura, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6846-6847.

¹²⁵ V. Croué, S. Goeb, M. Sallé, in *Self-Assembled Rings and Cages*, John Wiley & Sons, Inc., **2016**, #11.

¹²⁶ S. Goeb, D. Canevet, M. Sallé, in *Organic Synthesis and Molecular Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., **2013**, 213-256.

construits à partir de ligands polypyridiniques pauvres en électrons tels que des dérivés de la triazine^{127,128} ou du pérylène bisimide (PBI).^{129,130,131,132}

II.2.2.3.1. Auto-assemblages électro-réductibles

II.2.2.3.1.1. Cages à base du ligand 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine (triazine)

La cage M_6L_4 **1.25**⁷² développée par Fujita *et Coll.* est auto-assemblée à partir de panneaux triazines et de coins métalliques plans carrés Pd(II) ou Pt(II) (Figure 24a). Par la présence des trois unités pyridines sur chaque panneau triazine, les parois de la cavité sont très appauvries en électrons. Les propriétés électrochimiques de cette cage ont été étudiées pour expliquer le mécanisme de transfert d'électron photo-induit qui s'opère entre les panneaux triazines et des invités encapsulés dans la cavité (Figure 24b).¹³³ Cette cage est en effet capable d'encapsuler quatre molécules d'adamantane. Après irradiation, la solution incolore du complexe hôte-invité vire au bleu, indiquant la génération d'espèces radicalaires. Le rendement de la formation des produits d'oxydation est de 24 % ce qui suggère qu'un seul adamantane a réagi. Le mécanisme de réaction proposé implique la formation d'un radical anion de l'hôte et d'un radical cation de l'invité par un transfert d'électron de l'invité vers l'hôte n'impliquant qu'un seul panneau triazine. Cette hypothèse est notamment confirmée par l'étude du comportement électrochimique de la cage **1.25**, qui présente deux systèmes redox, dont le premier correspond à la réduction réversible à un électron d'un seul panneau triazine. Le deuxième système, correspond quant à lui à la réduction simultanée des trois autres panneaux triazines.

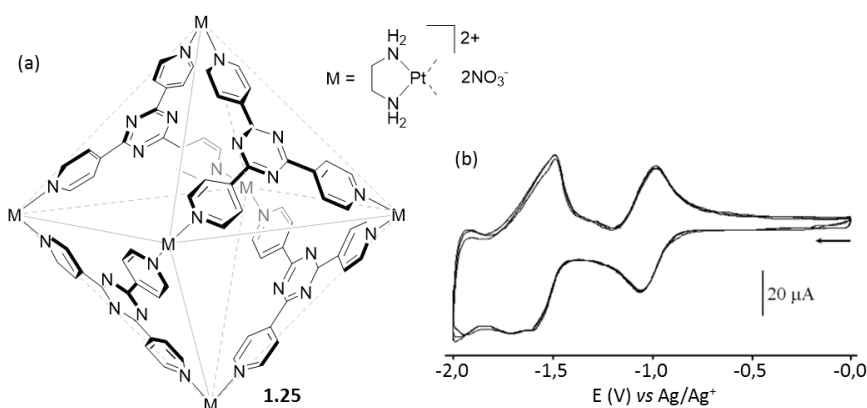


Figure 24 : (a) Structure de **1.25** et (b) voltammogramme cyclique de **1.25** : $C = 0,5 \text{ mM}$, CH_3CN ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (50 mM)), vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} .¹³³

Les propriétés électrochimiques du métalla-prisme **1.38**, construit à partir du ligand tris-pyridyl triazine, d'indigo et de Re(II), ont été étudiées (Figure 25).¹³⁴ Par la présence des deux panneaux

¹²⁷ Y. Furutani, H. Kandori, M. Kawano, K. Nakabayashi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4764-4768.

¹²⁸ D. Bhattacharya, C. H. Chang, Y. H. Cheng, L. L. Lai, H. Y. Lu, C. Y. Lin, K. L. Lu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5275-5283.

¹²⁹ F. Würthner, A. Sautter, *Chem. Commun.* **2000**, 445-446.

¹³⁰ F. Würthner, A. Sautter, D. Schmid, P. J. A. Weber, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 894-902.

¹³¹ C. C. You, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9716-9725.

¹³² K. Mahata, P. D. Frischmann, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15656-15661.

¹³³ Y. Furutani, H. Kandori, M. Kawano, K. Nakabayashi, M. Yoshizawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4764-4768.

¹³⁴ D. Bhattacharya, C.-H. Chang, Y.-H. Cheng, L.-L. Lai, H.-Y. Lu, C.-Y. Lin, K.-L. Lu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5275-5283.

triazines et des piliers indigo, cet assemblage présente également une structure très appauvrie en électrons. En effet, le voltammogramme de **1.38** présente cinq processus réversibles, dont quatre en réduction. Ce métallaprisme **1.38** s'apparente au bilan à un réservoir d'électrons aux propriétés redox bien définies.

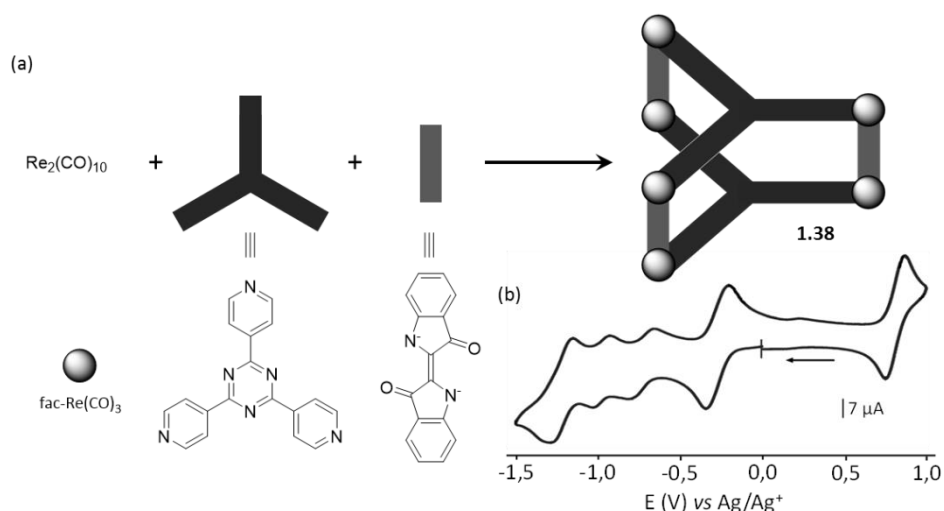


Figure 25 : (a) Auto-assemblage du prisme **1.38** à base de tripyridyl-triazine, indigo et rhénium. (b) Voltammogramme cyclique de **1.38** : $C = 1 \text{ mM}$, THF ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M)), vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} .¹³⁴

II.2.2.3.1.2. Cages et polygones à base de ligand pérylène bisimide

Le groupe de F. Würthner a récemment décrit la synthèse d'un auto-assemblage électroréductible **1.40**, basé sur le motif pérylène bisimide (PBI).¹³² La cage tétraédrique est assemblée par interaction d'un ligand PBI porteur de deux groupements bipyridines (**1.39**) et d'un complexe de Fe(II) (Figure 26a).

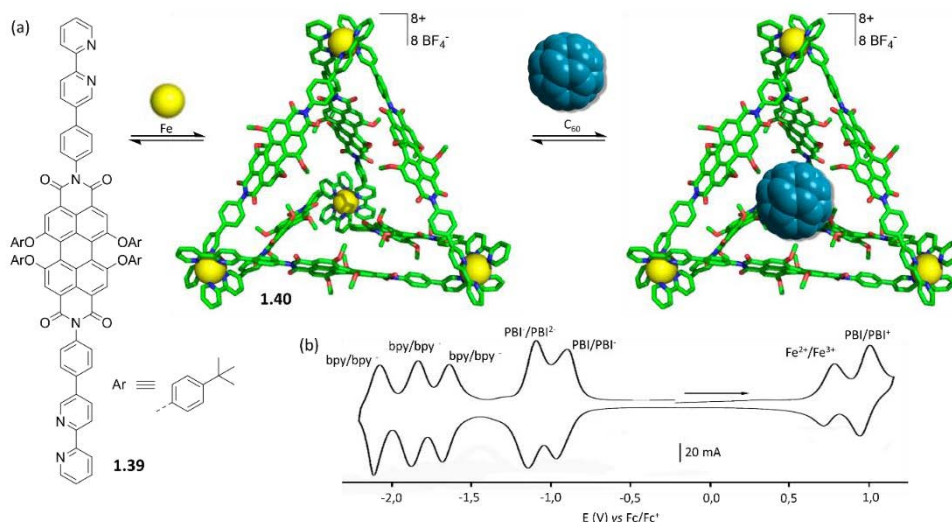


Figure 26 : (a) Assemblage du tétraèdre **1.40** et encapsulation du C_{60} . (b) Voltammogramme cyclique de **1.40** : $C = 0,1 \text{ mM}$ dans CH_3CN ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M)), vitesse de balayage : 200 mV.s^{-1} .¹³²

L'étude de ce système en voltammétrie cyclique, montre un comportement électrochimique riche en processus redox, tous réversibles et permettant d'atteindre une variété remarquables d'états chargés stables (de **1.40**¹⁶⁻ à **1.40**¹⁸⁺). Ce comportement s'explique par la coexistence de plusieurs unités redox-actives dans ce tétraèdre (Figure 26b), unités PBI, motifs bipyridines et $\text{Fe}(\text{II})$. Il est finalement intéressant de noter que le tétraèdre **1.40**, qui est le plus grand tétraèdre de type M_4L_6 décrit à ce jour, est capable d'encapsuler jusqu'à deux molécules de C_{60} au sein de sa cavité.

II.2.2.3.2. Auto-assemblages électro-oxydables.

Ces dernières années, les groupes de H.-B. Yang et de P. J. Stang notamment, ont considérablement contribué à la préparation d'auto-assemblages incorporant l'unité ferrocène.^{135,136,137,138,139,140,141} Cette dernière unité présente des propriétés redox bien définies (oxydation réversible à un électron), qui en font un système référence souvent utilisé en électrochimie. Dans ces auto-assemblages bi- ou tri-dimensionnels, les unités ferrocène sont généralement positionnées à la périphérie de la cavité et dans la majorité des cas se comportent de manières indépendantes en conservant leurs propriétés électrochimiques intrinsèques comme par exemple dans l'édifice **1.41** (Figure 27).¹⁴²

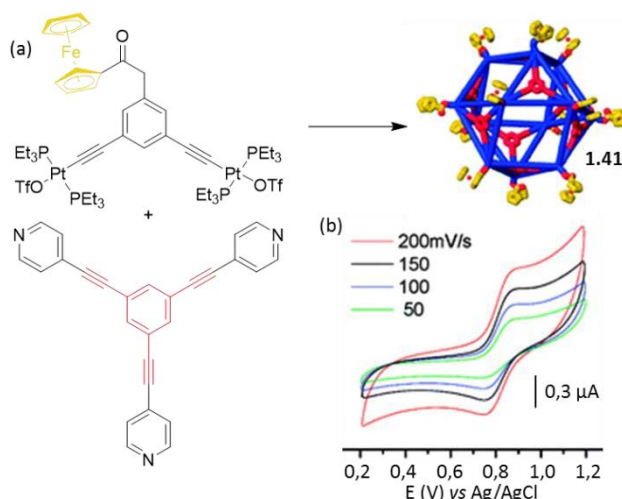


Figure 27 : (a) Représentation de l'auto-assemblage du coboctaèdre **1.41**. (b) Voltammogramme cyclique de **1.41** : $C = 0,2 \text{ mM}$ dans l'acétone ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M)), Pt, à différentes vitesses de balayage (50 – 200 mV/s).¹⁴²

Un autre cas, illustrant la variété des structures atteintes selon la stratégie d'assemblage par les métaux, concerne le rectangle **1.42**, qui possède, deux unités ferrocène intégrées cette fois dans le macrocycle (Figure 28a).¹⁴⁰ Dans le voltammogramme, la première vague est attribuée à l'oxydation simultanée des unités ferrocène et la seconde à celle des motifs anthracène.

¹³⁵ L. Xu, Y. X. Wang, L. J. Chen, H. B. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2148-2167.

¹³⁶ J.-K. Ou-Yang, L.-J. Chen, L. Xu, C.-H. Wang, H.-B. Yang, *Chinese Chem. Lett.* **2013**, 24, 471-474.

¹³⁷ L.-J. Chen, Q.-J. Li, J. He, H. Tan, Z. Abliz, H.-B. Yang, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 1148-1153.

¹³⁸ M. Wang, Y.-R. Zheng, T. R. Cook, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6107-6113.

¹³⁹ V. Vajpayee, H. Kim, A. Mishra, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, M. H. Lee, H. K. Kim, K.-W. Chi, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3112-3115.

¹⁴⁰ N. Das, A. M. Arif, P. J. Stang, M. Sieger, B. Sarkar, W. Kaim, J. Fiedler, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 5798-5804.

¹⁴¹ P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics* **1996**, 15, 904-908.

¹⁴² K. Ghosh, J. Hu, H. S. White, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6695-6697.

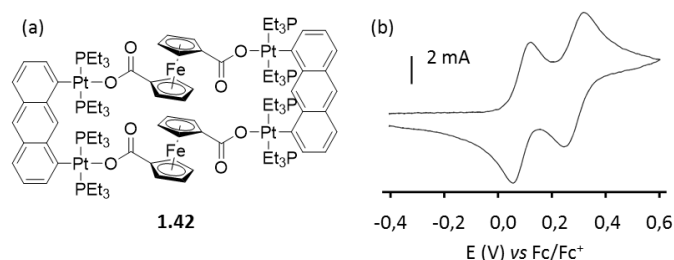


Figure 28 : (a) Structure du rectangle auto-assemblé **1.42**. (b) Voltammogramme cyclique de **1.42** : CH_2Cl_2 (Bu_4NPF_6 (0,1 M)), vitesse de balayage 200 mV.s^{-1} .¹⁴⁰

II.2.2.3.3. Autres exemples

Les polygones/polyèdres sont préparés selon une complémentarité entre le ligand et le complexe métallique et l'activité redox qui en découle est étroitement liée à l'électroactivité de chaque partenaire. Le caractère redox des auto-assemblages est généralement localisé sur les parois de la cavité, sur les coins (métal) ou sur les deux à la fois, comme l'atteste les exemples précédents. Dans ces derniers exemples, le ligand et le métal peuvent se comporter indépendamment ou sont parfois électroniquement liés.

Un développement prometteur des métalla-cages auto-assemblées concerne leur utilisation comme agent anticancéreux.^{63a,63u,96,143,144,145} Basé sur le fait que divers complexes Ru(III) et arènes Ru(II) montrent des effets cytotoxiques intéressants, B. Therrien *et Coll.* ont développé plusieurs familles de métalla-cages cationiques solubles dans l'eau construites à partir des complexes arène ruthénium.^{63u,96,145} Certaines de ces cages ont été étudiées par électrochimie.

A titre d'exemple, les études électrochimiques de **1.44** montrent trois systèmes redox en réduction.¹⁴⁶ Un premier système réversible à $E_{red}^1 = -0,68 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ , puis deux réductions irréversibles à $E_{red}^2 = -1,39$ et $-1,90 \text{ V}$ sont observés. Ces réductions sont attribuées à l'injection d'électrons au niveau du ligand quinonato. Un comportement similaire a été montré pour la cage **1.45** assemblée à partir d'un ligand tétra-imidazole.¹⁴⁷ Il est également possible de moduler les propriétés électroniques de cette famille d'assemblages, soit en substituant le ligand,¹⁴⁸ soit encore en remplaçant le ruthénium par de l'iridium.¹⁴⁹

¹⁴³ B. Therrien, in *Nanomaterials in Drug Delivery, Imaging, and Tissue Engineering*, John Wiley & Sons, Inc., **2013**, 145-166.

¹⁴⁴ T. R. Cook, V. Vajpayee, M. H. Lee, P. J. Stang, K.-W. Chi, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 2464-2474.

¹⁴⁵ B. Therrien, in *Chemistry of Nanocontainers*, Vol. 319 (Eds.: M. Albrecht, E. Hahn), Springer Berlin Heidelberg, **2012**, 35-55.

¹⁴⁶ J. Mattsson, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, P. Štěpnička, G. Süss-Fink, B. Therrien, *Organometallics* **2009**, 28, 4350-4357.

¹⁴⁷ S. Shanmugaraju, D. Samanta, P. S. Mukherjee, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 313-322.

¹⁴⁸ V. Vajpayee, Y. H. Song, Y. J. Yang, S. C. Kang, T. R. Cook, D. W. Kim, M. S. Lah, I. S. Kim, M. Wang, P. J. Stang, K.-W. Chi, *Organometallics* **2011**, 30, 6482-6489.

¹⁴⁹ Y.-F. Han, Y.-J. Lin, W.-G. Jia, G.-X. Jin, *Organometallics* **2008**, 27, 4088-4097.

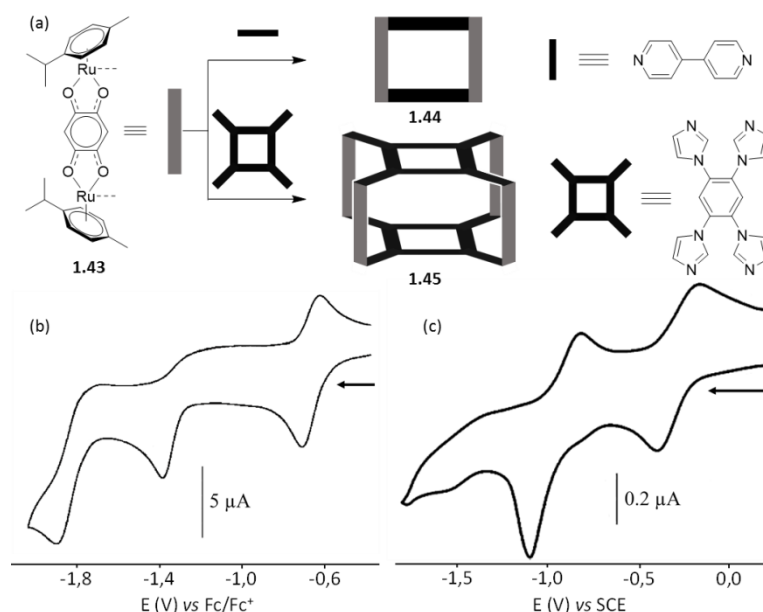


Figure 29 : (a) Auto-assemblages à base de dérivés dinucléaires de ruthénium **1.43**. Voltammogrammes cycliques de **1.44** (b) et **1.45** (c) : (b) $C = 0,5 \text{ mM}$, CH_2Cl_2 ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,1 \text{ M}$)), vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} ; (c) CH_2Cl_2 ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,1 \text{ M}$)), vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} .^{146,147}

Au-delà des complexes de ruthénium, l'utilisation de cages auto-assemblées à base de Pd(II) fait également l'objet de développements comme vecteurs pour le relargage de médicaments. C'est notamment le cas des cages **1.46a-d** décrites récemment par le groupe de J. D. Crowley qui intègrent différents types de groupements fonctionnels à la périphérie de la cage.

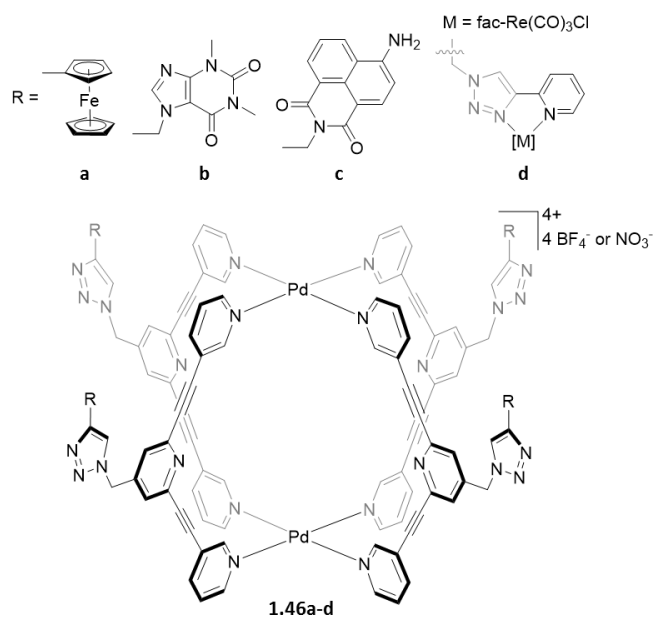


Figure 30 : Structure des assemblages **1.46a-d**.^{150,151}

Ces cages ont été préparées par une approche très efficace basée sur la réaction « click » CuACC.^{150,151} Avec cette stratégie, des unités redox-actives ont été greffées sur le contour de la cage.

¹⁵⁰ J. E. M. Lewis, A. B. S. Elliott, C. J. McAdam, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2014**.

¹⁵¹ J. E. M. Lewis, C. John McAdam, M. G. Gardiner, J. D. Crowley, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 3398-3400.

Un cas intéressant concerne le rectangle **1.47** décrit par N. Hsu *et Coll.* (Figure 31).¹⁵² Ce complexe tétranucléaire peut être réduit selon trois processus redox réversibles. La caractéristique la plus marquante de ce système vient de la différence de la taille des cavités de **1.47**⁴⁺ et **1.47**²⁺. En effet, comme l'atteste les structures RX de ces deux espèces, la cavité de la forme tétracationique apparaît plus large que celle de la forme réduite. Ce travail constitue une belle illustration du contrôle de la taille d'un système électroactif auto-assemblé par un stimulus redox et ouvre des perspectives intéressantes concernant le contrôle de la complexation d'invités par électrochimie.

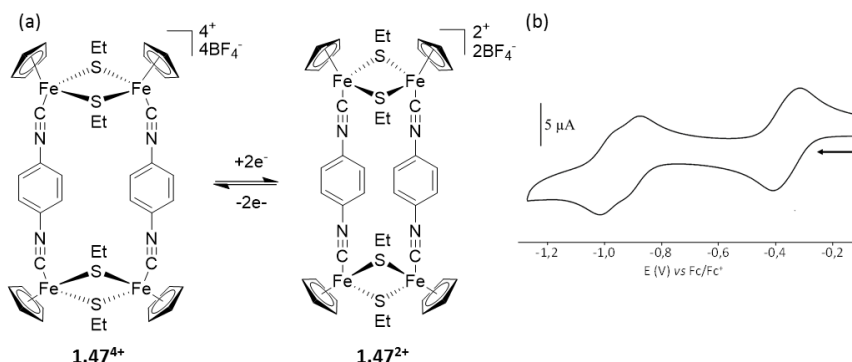


Figure 31 : (a) Contrôle redox de la taille du rectangle auto-assemblé **1.47**. (b) Voltammogramme cyclique de **1.47** : C = 0,2 mM in CH₃CN (Bu₄NPF₆ (0.1M)), vitesse de balayage 100 mV s⁻¹.¹⁵²

II.3. Libération contrôlée d'invités

II.3.1. Généralités

La mise en place de protocoles permettant de contrôler efficacement les phases de piégeage et de libération d'un substrat par un récepteur constitue un défi important compte-tenu des enjeux dans de multiples domaines comme la dépollution d'effluents ou la vectorisation de médicaments. Dans ce dernier cas, les applications visées concernent le traitement de maladies infectieuses, cancéreuses ou d'origine génétique. La *nanomédecine*, qui exploite ce principe de vectorisation, présente plusieurs avantages en comparaison des traitements classiques, dont :

- la protection exercée par les capsules sur le principe actif,
- la libération contrôlée du principe actif dans le temps et dans l'espace,
- une augmentation de l'efficacité des médicaments qui permet de diminuer les effets secondaires.

Devant leur accessibilité aisée et leur aptitude à encapsuler des invités, les métalla-cages auto-assemblées font ces dernières années l'objet de nombreuses études pour permettre le contrôle du relargage des invités. Ces études restent à ce jour essentiellement académiques et visent plutôt à démontrer une preuve de concept.

Plusieurs voies sont en principe envisageables pour altérer l'interaction hôte-invité jusqu'à obtenir l'expulsion de ce dernier hors de la cavité et font appel à un stimulus (pH, irradiation, réaction redox, déplacement) agissant sur l'invité ou sur le récepteur.

¹⁵² P.-C. Lin, H.-Y. Chen, P.-Y. Chen, M.-H. Chiang, M. Y. Chiang, T.-S. Kuo, S. C. N. Hsu, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10825-10834.

II.3.2. Par altération des propriétés de l'invité

II.3.2.1. En fonction du pH

Le premier exemple à partir d'une métalla-cage est relativement récent (1998) et a été décrit par Fujita *et Coll.* Il est ainsi possible de libérer de façon contrôlée et réversible la *N-N'*-diméthylaniline **1.48** par protonation.¹⁵³ En effet, la cage **1.25** ($M = \text{Pt}(\text{en})(\text{NO}_3)_2$), stable dans une large gamme de pH ($\text{pH} = 1\text{--}11$), permet l'ajout d'acide fort (HNO_3) pour protoner **1.48** encapsulé (Schéma 7). La perte d'interactions hydrophobes ainsi que les répulsions électrostatiques entre **1.48-H⁺** et la cage cationique entraînent l'expulsion du substrat hors de la cavité. Le processus est réversible par ajout d'une base.

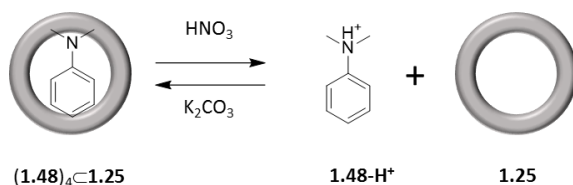


Schéma 7 : Libération contrôlée et réversible de la diméthyl-aniline par protonation.¹⁵³

Très récemment, Ward *et Coll.* ont démontré un comportement similaire dans une cage cubique polycationique **1.49** construite à partir d'un complexe de Co(II) et d'un ligand possédant deux unités bischélatantes pyrazolyl-pyridine (Figure 32).¹⁵⁴ Dans leur étude, les auteurs ont démontré le relargage d'invités ayant des propriétés thérapeutiques comme l'aspirine (antalgique) ou l'amantadine (antiviral). Les molécules sont complexées sous leur forme neutre ($\text{pH} < 3,5$ pour l'aspirine et $\text{pH} > 10,9$ pour l'amantadine) dans la cavité hydrophobe et libérées en milieu aqueux sous leur forme chargée ($\text{pH} > 3,5$ pour l'aspirine et $\text{pH} < 10,9$ pour l'amantadine). La force motrice de la libération est alors la solvation des formes ioniques.

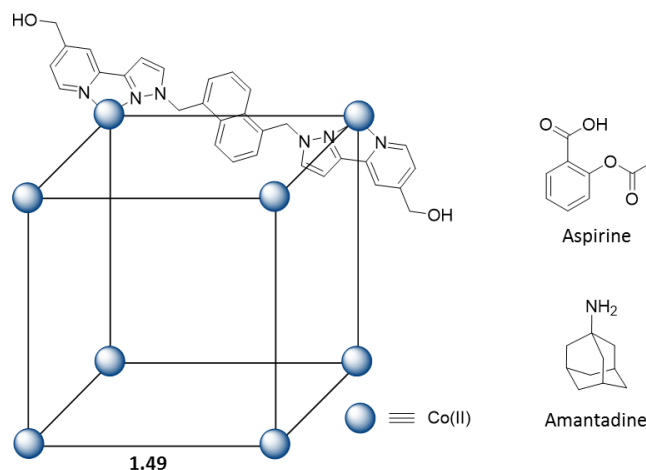


Figure 32 : Représentation schématique de la cage cubique **1.49**.¹⁵⁴

II.3.2.2. Par oxydation

Fujita *et Coll.* furent également les premiers à s'intéresser à la libération de l'invité par oxydation.¹⁵⁵ En effet, l'oxydation électrochimique d'un invité ferrocène **1.50** encapsulé dans la cage cationique **1.25**

¹⁵³ F. Ibukuro, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8561-8562.

¹⁵⁴ W. Cullen, S. Turega, C. A. Hunter, M. D. Ward, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 625-631.

¹⁵⁵ W.-Y. Sun, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11570-11571.

(M = Pd(en)(NO₃)₂) permet sa libération (Schéma 8). Les répulsions électrostatiques entre l'invité oxydé et la cage cationique peuvent expliquer ce phénomène.

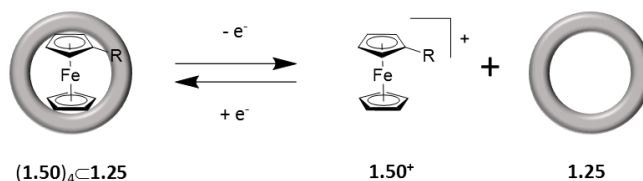


Schéma 8 : Relargage réversible d'invités ferrocène ($R = H, -CH_2OH, -COOH$) à partir de la cage **1.25**.¹⁵⁵

II.3.2.3. Par réduction

Lippard *et Coll.* se sont intéressés au relargage du cisplatine Pt(II) **1.52** à partir d'une cage métalla-assemblée, par réduction en milieu biologique (Figure 33).¹⁵⁶ Dans un premier temps, les auteurs ont démontré l'encapsulation de quatre équivalents de promédicament **1.51** à base de Pt(IV) dans la cage **1.25**. L'interaction clé hôte-invité s'appuie sur l'affinité du groupement adamantyle pour la cavité hydrophobe. Une réduction de ce complexe par de l'acide ascorbique a permis de mettre en évidence, d'une part le désassemblage du complexe hôte-invité (RMN DOSY) et d'autre part la présence en solution de cisplatine (ESI-MS). Le profil de cytotoxicité montre l'efficacité du complexe hôte-invité contre des cellules cancéreuses ovariennes.

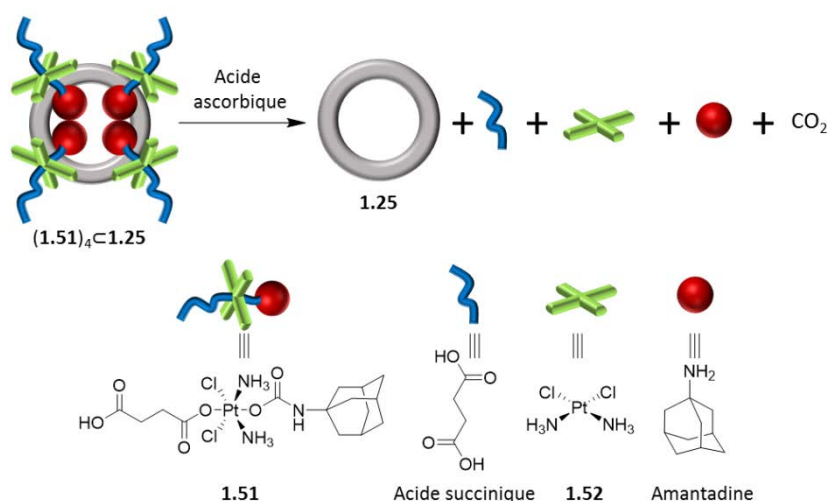


Figure 33 : Relargage de cis-Platine par réduction à l'aide d'acide ascorbique.¹⁵⁶

II.3.2.1. Par irradiation

Le groupe de Shionoya, Clever *et Coll.* a étudié les propriétés d'encapsulation de la cage **1.54** construite à partir d'un complexe de Pd(II) plan carré et d'un ligand convexe bis-monodentate (Schéma 9).¹⁵⁷ Une forte propension à encapsuler des anions sulfonates tel que le *cis*-4,4'-azobenzène bis-sulfonate **1.53** a été démontrée.¹⁵⁸ La photo-isomérisation *cis-trans* de ce dernier contenu dans la cavité de la cage, par une simple irradiation conduit à son expulsion.

¹⁵⁶ Y. R. Zheng, K. Suntharalingam, T. C. Johnstone, S. J. Lippard, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 1189-1193.

¹⁵⁷ G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7010-7012.

¹⁵⁸ G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9973-9975.

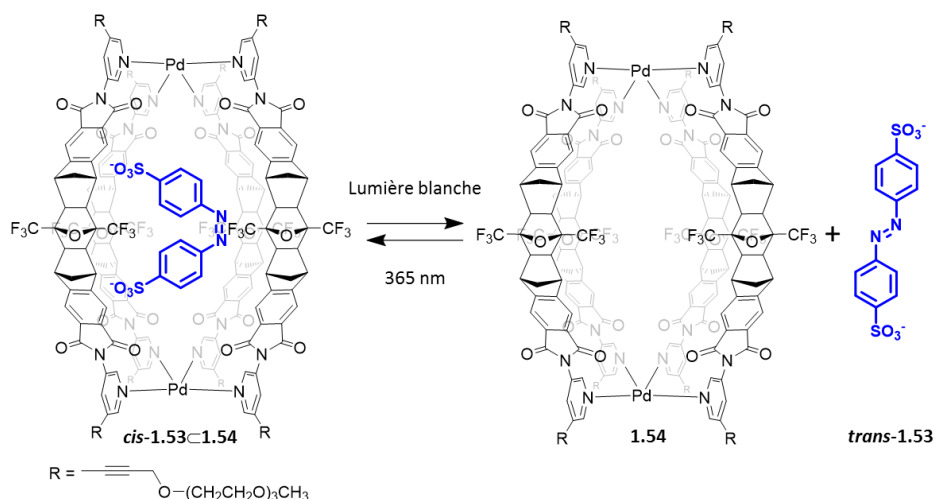


Schéma 9 : Décomplexation d'un dérivé azobenzène à partir de la cage **1.54**. *Erreur ! Signet non défini.*

II.3.2.2. Par déplacement de l'invité

Le relargage peut également être envisagé par déplacement de l'invité à l'aide d'un autre substrat présentant une affinité supérieure pour la cavité. Cette approche a été décrite récemment par le groupe de J. R. Nitschke. Dans cet exemple, le phosphore blanc (P_4),¹⁵⁹ tristement célèbre pour sa nature pyrophorique, est encapsulé dans la cage hydrosoluble **1.55** (Schéma 10a),¹⁶⁰ ce qui permet de le stabiliser sur plusieurs mois.

¹⁵⁹ P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, 324, 1697-1699.

¹⁶⁰ J. R. Nitschke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 103-112.

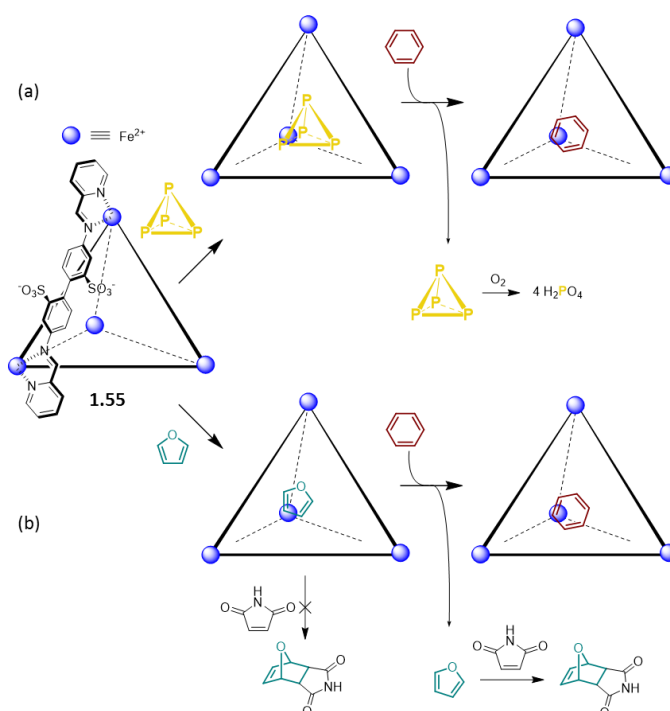


Schéma 10 : (a) Stabilisation et relargage de phosphore blanc dans l'eau induit par déplacement avec du benzène.¹⁵⁹ (b) Réaction de Diels-Alder contrôlée par le relargage de furane par déplacement en présence de benzène.¹²⁰

Le relargage de P_4 est opéré par ajout de benzène dans la solution aqueuse de P_4 **1.55**. L'invité tétraédrique P_4 est alors déplacé hors de la cavité, redevient instable à l'air et se dégrade sous 24h.

Cette cage a également permis le contrôle d'une réaction de Diels-Alder (Schéma 10b).¹²⁰ En présence d'un diénophile (maléimide) le furane encapsulé dans la cage ne réagit pas. L'introduction de benzène conduit au déplacement du furane hors de la cage et à la réaction de cycloaddition avec le diénophile.

II.3.3. Par altération des propriétés de complexation du récepteur

Une approche plus récente permettant le contrôle des interactions entre métalla-cages et invités, consiste à appliquer un stimulus à l'hôte ayant pour effet une modulation de ses propriétés d'encapsulation, un changement de conformation ou encore un désassemblage.

II.3.3.1. Par protonation

Yam *et Coll.* ont synthétisé une cage pouvant encapsuler des invités présentant une activité anticancéreuse potentielle.¹⁶¹ Les auteurs ont montré par RMN 1H , RMN DOSY et spectrométrie de masse qu'un complexe 1 : 1 est formé entre la cage et le complexe de platine **1.56** (Schéma 11). La libération de l'invité est obtenue par protonation des pyridines endotopiques. Inversement, l'ajout de triéthylamine conduit à la reformation du complexe hôte-invité. Ce relargage en milieu acide permet

¹⁶¹ A. K.-W. Chan, W. H. Lam, Y. Tanaka, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2015**, 112, 690-695.

d'envisager des applications thérapeutiques prometteuses puisque le pH des cellules cancéreuses est généralement plus acide que celui des cellules saines.

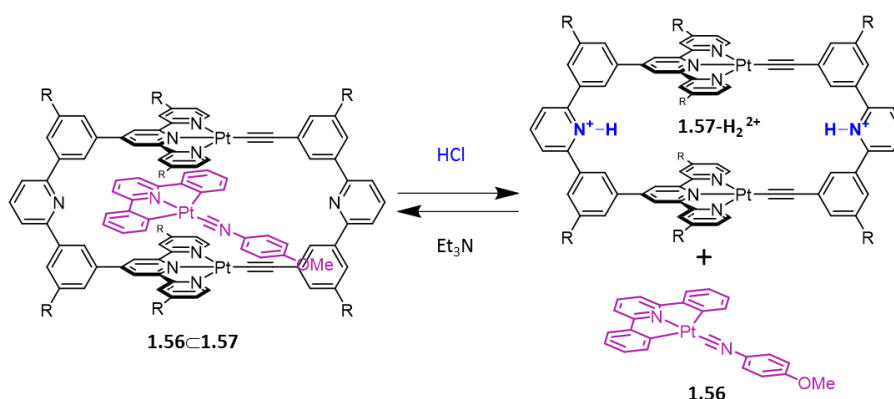


Schéma 11 : Relargage réversible par protonation et déprotonation du métallacycle **1.57** ($R = t\text{-Bu}$).¹⁶¹

II.3.3.2. Par irradiation

Le groupe de G. Clever¹⁶² a développé la cage photochromique M₂L₄ **1.59** comportant un ligand dérivé de diaryléthène, bien connu pour ses propriétés d'interrupteur moléculaire.¹⁰² Cette cage possède alors deux structures différentes, l'une, flexible, dans laquelle le ligand **1.58** est dans sa forme ouverte (o) et l'autre, plus rigide, correspondant à la forme fermée (c), obtenue par irradiation à 365 nm (Figure 34 a et b).

¹⁶² M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1319-1323.

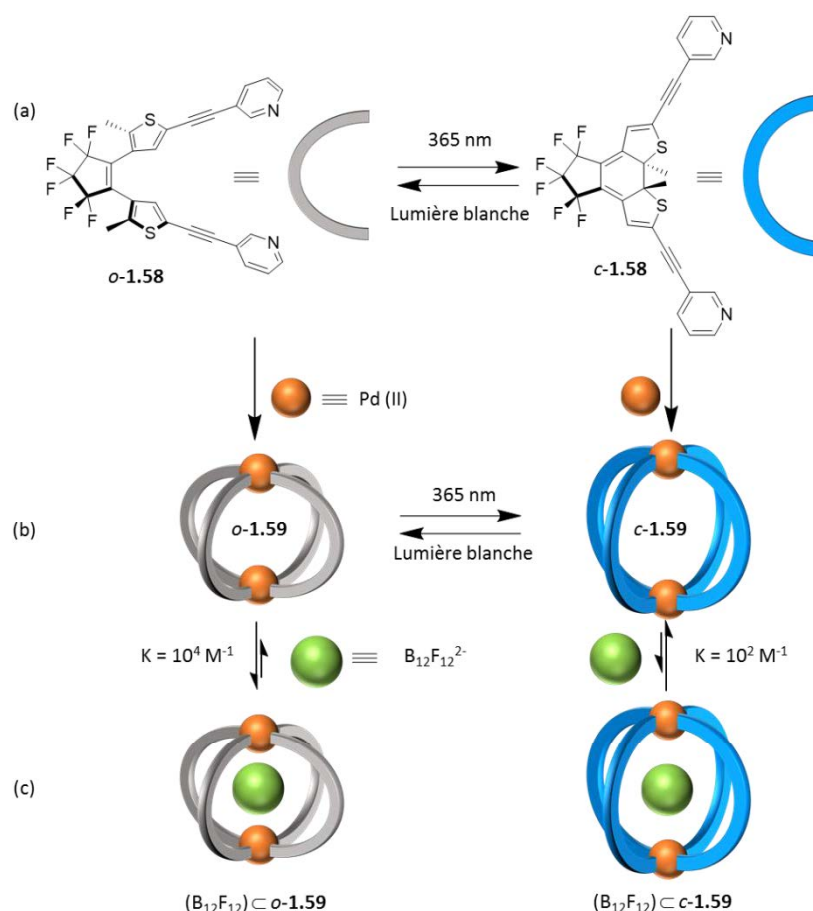


Figure 34 : (a) Photo-isomérisation du ligand **1.58**, (b) formation de la cage **1.59** et (c) encapsulation de l'anion $B_{12}F_{12}^{2-}$.¹⁰²

L'aptitude de **1.59** à complexer l'anion $B_{12}F_{12}^{2-}$ a été étudiée en fonction de la forme de sa cavité (*o*-**1.59** vs *c*-**1.59**). La constante d'association est deux ordres de grandeur plus élevée dans le cas de la cage ouverte (*o*-**1.59**) que dans le cas de la cage rigide illustrant ainsi un cas élégant de contrôle de la complexation par irradiation.

Un autre groupe a également utilisé la propriété photochromique des diaryléthènes (dithiényléthène dans ce cas) pour la libération de la 4-aminopyridine (Schéma 12),¹⁶³ connue pour ses propriétés de neurotransmetteur.¹⁶⁴ Sous sa forme fermée le ligand dipyridyle diéthényléthène **1.61** est coordonné à une seule porphyrine (*c*-**1.60**), la seconde étant alors disponible pour coordonner la 4-aminopyridine (Schéma 12). La forme ouverte est obtenue par irradiation et conduit par photo-isomérisation à *o*-**1.60**. Dans sa forme plus flexible, le ligand dipyridyle diéthényléthène coordonne la seconde porphyrine conduisant à la libération de la 4-aminopyridine en solution. La force motrice de ce relargage s'appuie sur la constante de complexation du ligand pour le motif porphyrine, qui est supérieure à celle de la 4-aminopyridine ($K_a \approx 10^6 \text{ M}^{-1}$ contre $K_{a1} \approx 10^5 \text{ M}^{-1}$ respectivement dans le toluène). Le processus s'avère réversible par irradiation à 302 nm.

¹⁶³ J. R. Nilsson, M. C. O'Sullivan, S. Li, H. L. Anderson, J. Andreasson, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 847-850.

¹⁶⁴ M. Müller, P. W. Dierkes, W.-R. Schlue, *Brain Res.* **1999**, 826, 63-73.

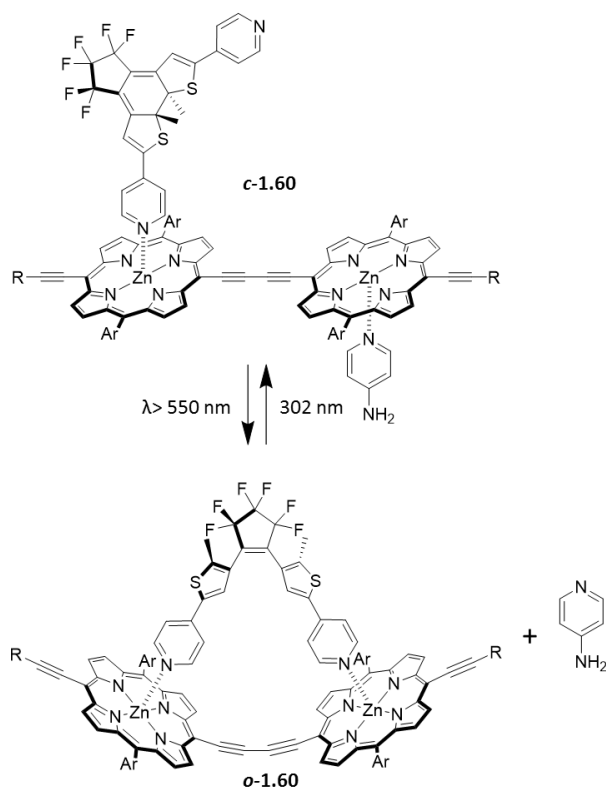


Schéma 12 : Photo-isomérisation d'un ligand à base dithiényl-éthène induisant un relargage de la 4-aminopyridine.¹⁶³

II.3.4. Par désassemblage de la cage

Une autre méthodologie s'appuie sur le désassemblage de la cage. Cette approche, impossible dans le cas des cages covalentes, le devient pour les cages auto-assemblées par coordination. Ces dernières, offrent en effet l'opportunité d'exploiter le caractère plus labile de la liaison de coordination, permettant ainsi le désassemblage, partiel ou total, de l'édifice.

Sur cette base, J. Crowley *et Coll.* ont récemment développé une stratégie de libération du cis-platine à partir d'une cage M_2L_4 **1.63** ($M = Pd(II)$, $L = 2,6$ -bis(pyridin-3-yléthynyl)pyridine **1.62**).^{165,166} L'ajout d'ion chlorure induit un désassemblage de la cage, soit partiel (ajout de quatre équivalents d'ions chlorures, Figure 35a), soit total (ajout de huit équivalents, Figure 35b). Le désassemblage est provoqué par la coordination du chlorure au métal, remplaçant ainsi progressivement le ligand dans la sphère de coordination du $Pd(II)$. Ce processus est en outre réversible par ajout d'ions $Ag(I)$ qui viennent fixer les ions chlorures, libérant ainsi les sites de coordination du $Pd(II)$.

¹⁶⁵ J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. A. Cameron, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 778-784.

¹⁶⁶ D. Preston, A. Fox-Charles, W. K. Lo, J. D. Crowley, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 9042-9045.

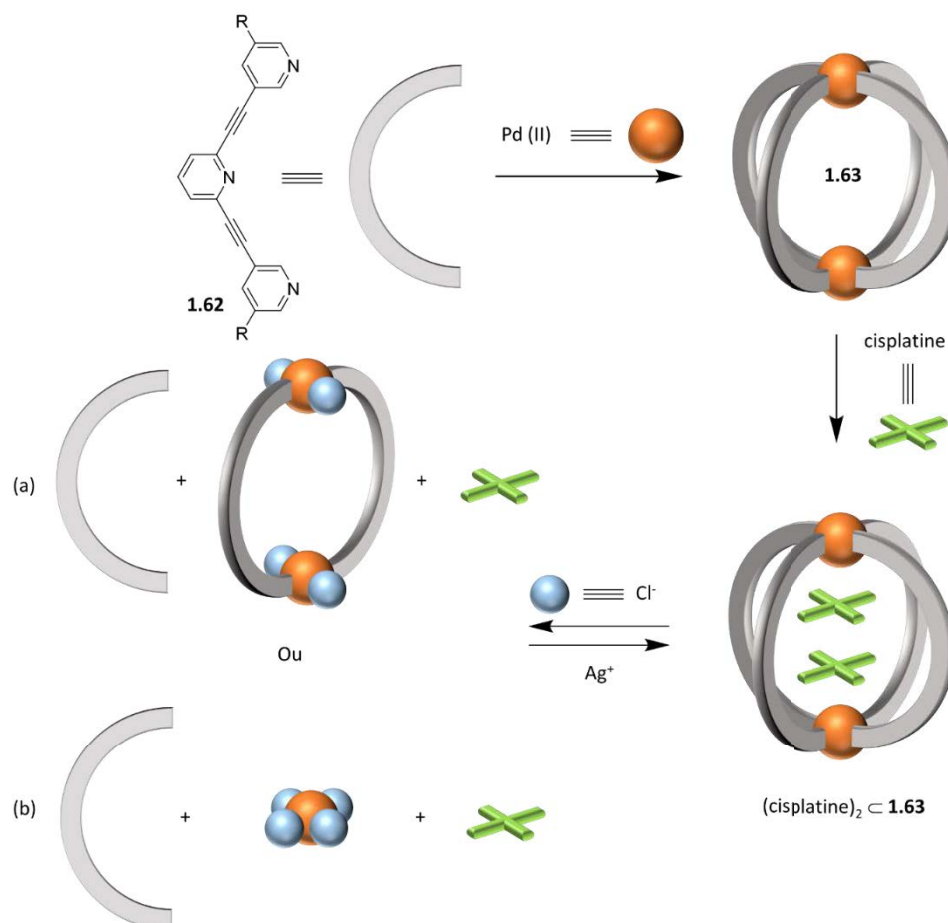


Figure 35 : Formation de la cage **1.63** à partir de Pd(II) et du ligand **1.62** ($R = \text{H}$ ou $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$) puis libération de cisplatine par (a) désassemblage partiel ou (b) par désassemblage total.^{165,166}

La cage hydrosoluble **1.55** citée plus haut, décrite par J. Nitschke *et Coll.* permet également le relargage d'un invité par désassemblage. Ainsi, le cyclohexane¹⁶⁷ ou l'héxafluorure de soufre SF_6 ¹⁶⁸ sont libérés par ajout de tris(2-éthylamino)amine ou encore d'un acide (Schéma 13). Dans chacun des deux cas, les auteurs ont utilisé le caractère réversible de la liaison imine pour désassembler la cage.¹⁶⁹ La combinaison de deux effets, l'un enthalpique¹⁷⁰ (remplacement d'une amine pauvre en électrons par une amine riche en électrons) et l'autre entropique¹⁷¹ (augmentation du nombre d'espèces en solution) constitue la force motrice de ce désassemblage. Dans ces deux cas, le désassemblage complet de la cage entraîne le relargage des invités en solution.

¹⁶⁷ P. Mal, D. Schultz, K. Beyeh, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8297-8301.

¹⁶⁸ I. A. Riddell, M. M. J. Smulders, J. K. Clegg, J. R. Nitschke, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 457-459.

¹⁶⁹ C. D. Meyer, C. S. Joiner, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1705-1723.

¹⁷⁰ D. Schultz, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9887-9892.

¹⁷¹ R. J. Sarma, S. Otto, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 9542-9546.

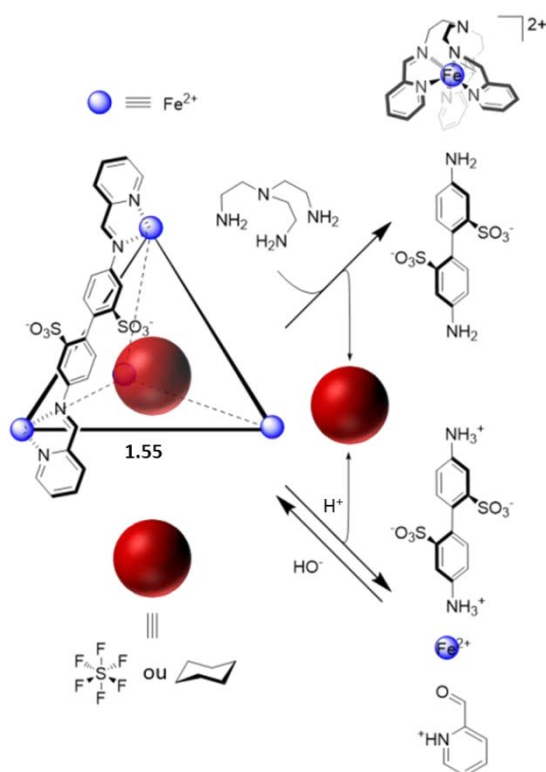


Schéma 13 : Relargage de cyclohexane et d'hexafluorure de soufre par désassemblage ou protonation.^{167, 168}

Tout récemment, le même groupe a présenté la synthèse de trois cages tétraédriques, en une seule étape et à partir de la combinaison de cinq composés (amines **1.64-1.66**), de 2-formylpyridine et un sel de Zn(II) (Schéma 14).¹⁷² Les propriétés de complexations d'invités anioniques et neutres de ces cages ont été évaluées sur le mélange. Les anions nitrate et hexafluorophosphate ainsi que le cyclohexane présentent respectivement une affinité pour les cages **1.67**, **1.68** et **1.69** (Schéma 14) et ce, de façon sélective. Comme dans l'exemple précédent, le caractère réversible de la liaison imine a été exploité. L'ajout progressif d'une amine riche en électrons, la 4-méthoxyaniline, dans une solution contenant les assemblages **1.67**, **1.68** et **1.69** conduit au désassemblage contrôlé et successif des édifices.¹⁷²

¹⁷² A. Jiménez, R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, S. Zarra, C. Woodhead, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4556-4560.

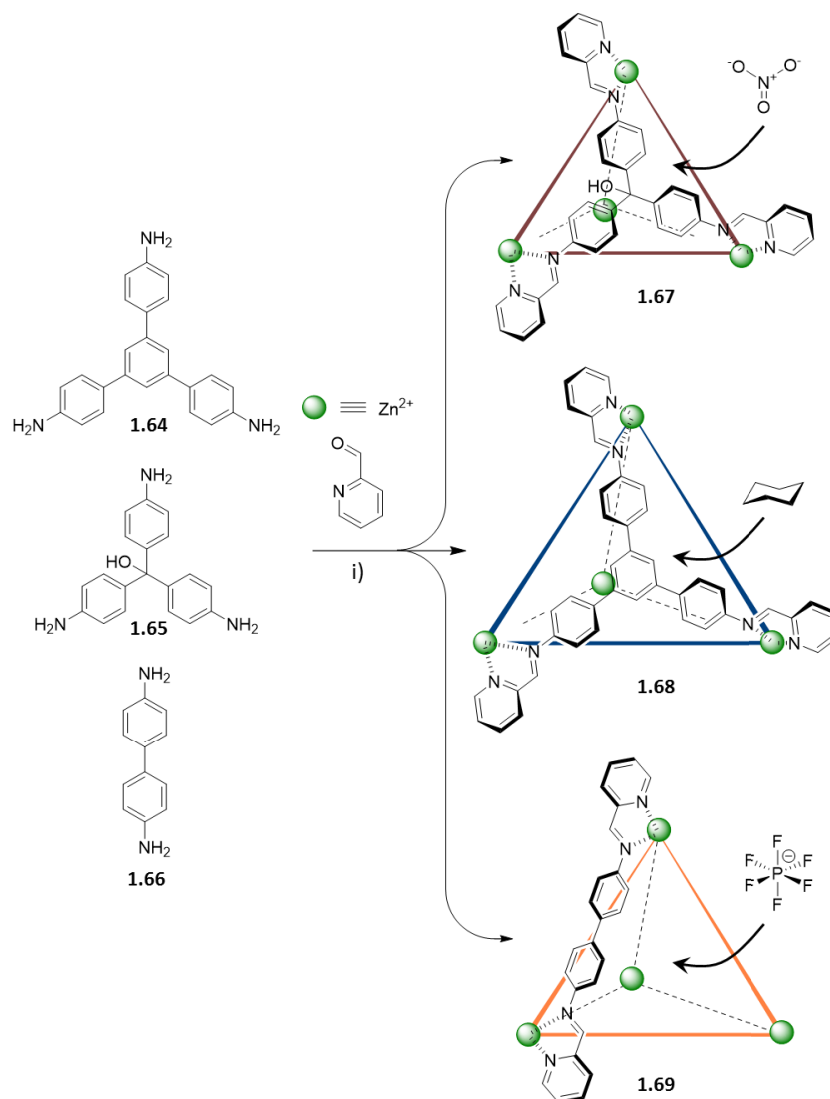


Schéma 14 : Auto-assemblages sélectifs de trois cages à partir de 5 composés. i) CH_3CN , 70°C , 16h.¹⁷²

Notons enfin les résultats récents obtenus par le groupe de M. Yoshizawa à partir de l'assemblage **1.70**. Cette cavité est capable de former un complexe d'inclusion avec le fullérène C_{60} . L'irradiation du complexe conduit au désassemblage de la cavité et à la libération de C_{60} .¹⁷³ L'hypothèse avancée s'appuie sur une réduction photo-induite de Ag(I) en Ag(0) . Ce processus est réversible par ajout d' AgNO_3 , la restauration de la cavité conduisant également à la reformation du complexe hôte-invité.

¹⁷³ N. Kishi, M. Akita, M. Kamiya, S. Hayashi, H.-F. Hsu, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12976-12979.

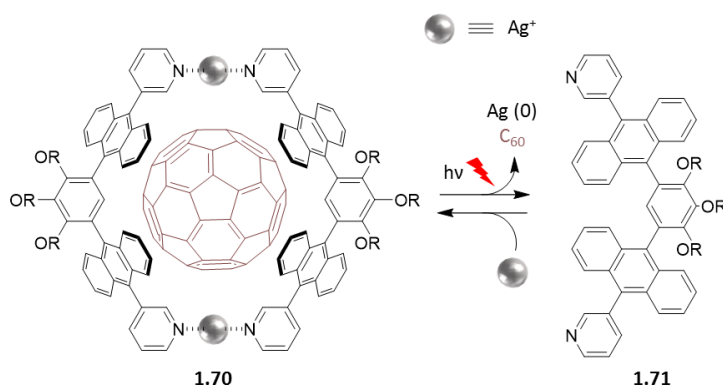


Schéma 15 : Relargage de C_{60} par désassemblage de la cage **1.70** ($R = -CH_2CH_2OCH_3$) par irradiation UV-vis, puis réassemblage par ajout de sel de $Ag(I)$.¹⁷³

III. Vers des Métalla-cages riches en électrons à base tétrathiafulvalène

Comme évoqué dans le § II.2.2.3, la grande majorité des cages redox-actives, auto-assemblées par des métaux, sont appauvries en électrons, à l'instar de la cage **1.25**.¹³³ Cette situation est consécutive à la coordination à un cation métallique et à l'utilisation de ligands réductibles. Malgré un nombre toujours croissant de métalla-cages électroactives peu d'entre-elles sont donc riches en électrons (oxydables à des potentiels facilement accessibles),^{91,125} ou lorsqu'elles le sont, leur électroactivité est le plus souvent localisée en périphérie de la cage (cas de **1.41**¹⁴² par exemple) ou encore sur le métal (cas de **1.40** par exemple), mais n'est pas contenue sur la paroi-même de la cavité (cf. § II.2.2.3). De tels systèmes, s'ils permettent de varier de façon remarquable la charge ionique globale du récepteur, comme dans le cas de **1.40**¹³² dont la charge peut être contrôlée de façon réversible entre -16 et +18, n'autorisent pas une modulation de la charge de la cavité elle-même, ni-même ne confèrent à cette dernière un caractère donneur d'électrons. Pourtant, de telles cages à cavité oxydables présentent potentiellement un intérêt, car elles doivent permettre : 1) de favoriser l'encapsulation d'espèces antagonistes redox, appauvries en électrons et en cela présenter une certaine complémentarité avec les cages électrodéficientes comme **1.25** ; 2) de générer par oxydation à des potentiels facilement accessibles des charges cationiques directement sur les parois de la cavité, charges de nature à modifier les interactions avec le substrat invité et donc à moduler l'affinité hôte-invité. Sur ces bases, le laboratoire développe depuis quelques années un axe de recherche centré sur la préparation de cavités oxydables. Une telle approche s'appuie au préalable sur la conception de ligands à fort pouvoir donneur, destinés à constituer les parois de la cavité après auto-assemblage.

Les ligands développés intègrent l'unité tétrathiafulvalène (TTF). Ce système présente des caractéristiques adaptées pour les objectifs recherchés, tant pour des raisons électroniques (oxydation aisée) que structurales (planéité dans les états neutre¹⁷⁴ et cation radical).

¹⁷⁴ En fait TTF° est légèrement incurvé (phase gaz et dans le solide), quand le TTF•+ est plan.

III.1. Tétrathiafulvalène et dérivés

Au début des années 1970, Hünig,¹⁷⁵ Coffen¹⁷⁶ et Wudl¹⁷⁷ ont simultanément et indépendamment réalisé la synthèse du TTF. L'attention portée à ce donneur a été stimulée par la découverte de la haute conductivité du sel $\text{TTF}^{\bullet+}\text{-Cl}^-$ puis par la découverte du premier métal organique TTF-TCNQ .^{178,179}

Le TTF^{180} est une molécule plane non-aromatique qui possède quatorze électrons π et dont l'oxydation en radical cation puis dication s'opère à des potentiels relativement faibles ($E_1 = 0,37$ V et $E_2 = 0,67$ V dans le dichlorométhane vs. ECS).

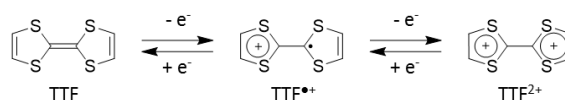


Schéma 16 : Oxydations monoélectroniques et réversibles du TTF en $\text{TTF}^{\bullet+}$ puis en TTF^{2+} .

Cette unité et ses dérivés (quatre sites possibles de substitution) constituent une famille de donneurs organiques, probablement parmi les plus utilisées. Plus de sept mille publications¹⁸¹ sont aujourd'hui référencées, portant sur des domaines très divers, liés à la synthèse et aux propriétés de ces systèmes (Figure 36).^{182,183,184,185} On peut notamment noter que suite aux très nombreux travaux ayant suivis la découverte des conducteurs organiques, cette unité est aujourd'hui plutôt utilisée lorsqu'un contrôle redox doit-être réalisé sur un système moléculaire ou supramoléculaire.¹⁸⁶ A cet égard, on peut par exemple mentionner les travaux de Stoddart *et Coll.* portant sur la préparation de molécules entrelacées à plusieurs stations comme les rotaxanes ou caténanes.⁴⁸

¹⁷⁵ S. Hünig, H. Schlaf, G. Kießlich, D. Scheutzow, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 10, 2271-2274.

¹⁷⁶ D. L. Coffen, *Tetrahedron Let.* **1970**, 11, 2633-2636.

¹⁷⁷ F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1970**, 1453-1454.

¹⁷⁸ F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 670-672.

¹⁷⁹ J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948-949.

¹⁸⁰ N. Martin, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7025-7027.

¹⁸¹ La recherche « tetrathiafulvalene » avec SciFinder® a montré un résultat avec 7148 références.

¹⁸² T. Jorgensen, T. K. Hansen, J. Becher, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 41-51.

¹⁸³ M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 589-598.

¹⁸⁴ J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1372-1409.

¹⁸⁵ P. Batail (Ed.), Special issue on Molecular Conductors, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4887-5781.

¹⁸⁶ D. Canevet, M. Salle, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu, *Chem. Commun.* **2009**, 2245-2269.

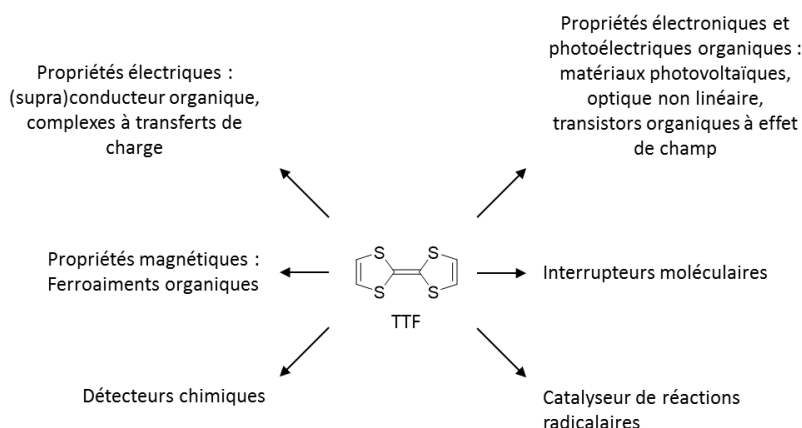


Figure 36 : Exemples de domaines d'applications du TTF.

De nombreuses déclinaisons du squelette TTF ont été réalisées, par exemple par remplacement de l'atome de soufre par d'autres chalcogènes tels que le sélénium et le tellure ou encore par extension du système π (Figure 37).^{187,188}

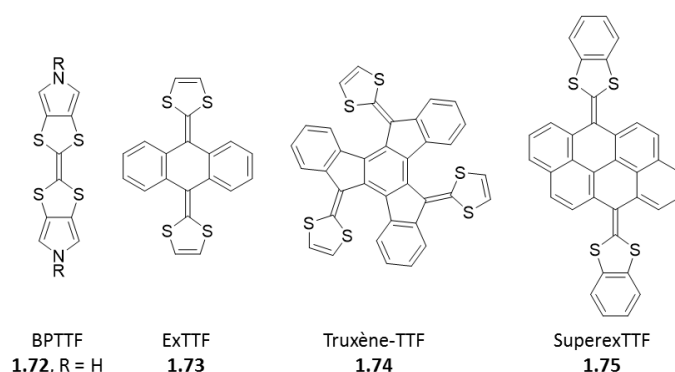


Figure 37 : Exemples de molécules dérivées du TTF : **1.72** le bispyrroloTTF (BPTTF),^{189,190} **1.73** TTF-étendu (exTTF),^{191,192} **1.74** le truxène-TTF¹⁹³ et **1.75** TTF super-étendu (superexTTF).¹⁹⁴

L'extension du cœur du tétrathiafulvalène peut, comme dans le cas de l'exTTF **1.73** ou du truxène-TTF **1.74** induire un changement de géométrie. En effet, la gêne stérique alors engendrée par les hydrogènes périplanaires force les structures à se courber (cf. III.3). De fait, elles offrent des structures originales, en forme dite de papillon pour l'exTTF, ou concave dans le cas du truxène-TTF. Ces géométries leur confèrent des atouts intéressants pour des applications en chimie supramoléculaire.^{195,196}

¹⁸⁷ J. Roncali, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2307-2321.

¹⁸⁸ P. Frere, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 69-98.

¹⁸⁹ J. O. Jeppesen, K. Takimiya, F. Jensen, T. Brimert, K. Nielsen, N. Thorup, J. Becher, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5794-5805.

¹⁹⁰ J.-Y. Balandier, A. Belyasmine, M. Sallé, *Synthesis* **2006**, 2006, 2815-2817.

¹⁹¹ K. I. Kin-ya Akiba, Naoki Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2674-2683.

¹⁹² A. J. Moore, M. R. Bryce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 157-168.

¹⁹³ E. M. Pérez, M. Sierra, L. Sánchez, M. R. Torres, R. Viruela, P. M. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1847-1851.

¹⁹⁴ J. B. Giguere, J. F. Morin, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 6767-6775.

¹⁹⁵ F. G. Brunetti, J. L. Lopez, C. Atienza, N. Martin, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4188-4205.

¹⁹⁶ E. M. Perez, B. M. Illescas, M. A. Herranz, N. Martin, *New J. Chem.* **2009**, 33, 228-234.

III.2. Tétrathiafulvalène et récepteurs moléculaires

Compte-tenu de ses atouts, l'unité TTF est amplement étudiée en chimie supramoléculaire, et notamment dans la construction de récepteurs moléculaires, par association covalente avec une unité complexante. A titre d'illustration, on peut mentionner la synthèse de dérivés TTF-éther couronnes, initiée dans le groupe du Pr. J. Becher à Odense (composé **1.76**), adaptés à la reconnaissance électrochimique de cations métalliques (Figure 38).^{197,198,199}

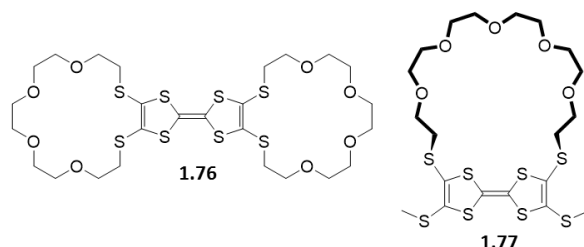


Figure 38 : Exemples de dérivés TTF éthers couronnes, **1.76**¹⁹⁷ et **1.77**.^{198,199}

Ces dérivés d'éther couronne **1.76**, **1.77** ont la capacité de complexer respectivement les cations Na^+ et Ba^{2+} . Notons que les propriétés électrochimiques de ces récepteurs sont, en l'absence de cation, caractéristiques de dérivés TTF (deux vagues d'oxydations réversibles). Après ajout de cations (respectivement Na^+ et Ba^{2+}), un déplacement anodique de la première vague d'oxydation est observé, traduisant la présence d'un cation complexé dans la cavité, à proximité du cœur électroactif TTF. La deuxième vague (oxydation en TTF^{2+}) n'est quant à elle pas affectée, ce qui s'explique par l'expulsion du cation métallique hors de la cavité éther couronne suite aux répulsions électrostatiques générées.^{198,199}

Une extension de ce travail a été développée au laboratoire, avec la préparation d'une électrode modifiée à l'aide d'un polymère conducteur (PEDOT) fonctionnalisé par un récepteur à base TTF **1.78** capable, à la demande et selon le potentiel appliqué, de piéger (état neutre du TTF) ou d'expulser (état TTF^{2+}) l'ion Pb^{2+} .²⁰⁰

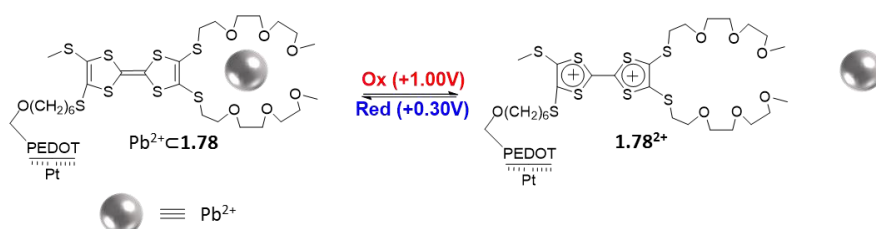


Schéma 17 : Expulsion/piégeage de Pb^{2+} par oxydation/réduction de **1.78** par voie électrochimique.²⁰⁰

Les voltammogrammes illustrent clairement la disparition de la première vague d'oxydation de la forme libre **1.78** au profit de l'oxydation du complexe $\text{Pb}^{2+} \subset \text{1.78}$, la seconde vague demeurant quant à elle in affectée (Figure 39).

¹⁹⁷ T. K. Hansen, T. Joergensen, P. C. Stein, J. Becher, *The J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6403-6409.

¹⁹⁸ F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, P. Richomme, J. Becher, J. Garín, J. Orduna, A. Gorgues, M. Sallé, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6096-6100.

¹⁹⁹ F. Le Derf, M. Mazari, N. Mercier, E. Levillain, G. Trippé, A. Riou, P. Richomme, J. Becher, J. Garín, J. Orduna, N. Gallego-Planas, A. Gorgues, M. Sallé, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 447-455.

²⁰⁰ J. Lyskawa, F. Le Derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, L. Dubois, P. Viel, C. Bureau, S. Palacin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12194-12195.

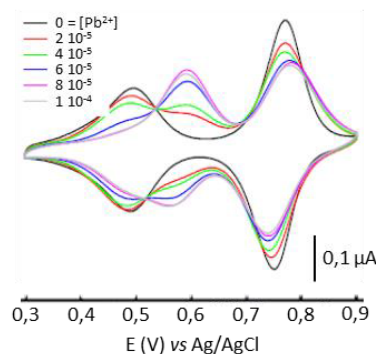


Figure 39 : Voltammogramme cyclique $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1/1, avec Pb^{2+} ($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$), Bu_4NClO_4 (0.1 mol L^{-1}), vs Ag/AgCl , électrode de Pt modifiée avec **1.78**, $\Gamma = 3.0 \times 10^{-9} \text{ mol}(\text{TTF}).\text{cm}^{-2}$, $\phi = 1.6 \text{ mm}$, 10 mV.s^{-1} .²⁰⁰

Le TTF a également été utilisé pour la construction de récepteurs de molécules neutres. Un des exemples en est la complexation du C_{60} , accepteur d'électrons, par un TTF-calix[4]pyrrole (TTF-C4P).^{201,202} Les travaux d'origine ont démontré par analyse de la variation continue, que la stœchiométrie de complexation TTF-C4P/ C_{60} était de 2 : 1. Cette étude a été revue ultérieurement, en maintenant constante la concentration en sel d'halogénure de tétra-alkylammonium ($\text{X}^- = \text{F}^-$, Cl^- ou Br^-) lors du dosage et traduisant en fait la formation d'un complexe **1.79**/ C_{60} .²⁰³

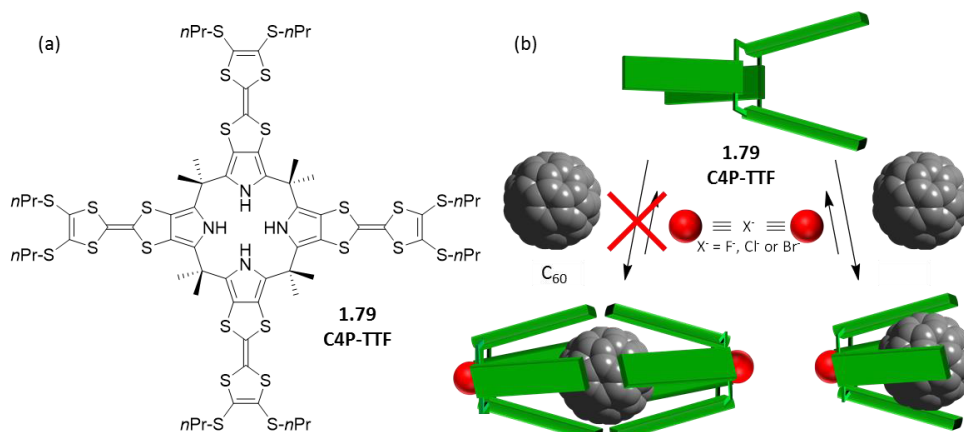


Figure 40 : (a) structure du TTF-C4P **1.79** et (b) représentation schématique de la complexation du C_{60} dans la cavité formée par **X-1.79**.^{201, 202, 203}

III.3. Un cas singulier : le TTF-étendu (exTTF, **1.73**)

Au même titre que le TTF, les dérivés π -étendus du TTF ont été utilisés pour la reconnaissance d'invités électrodéficients.¹⁹⁵ En particulier le dérivé 9,10-bis(1,3-dithiol-2-ylidène)-9,10-dihydroanthracène (exTTF **1.73**) possède une structure concave (Figure 41 en vert) due aux interactions intramoléculaires entre atomes de soufre et d'hydrogène, qui permet d'envisager des interactions avec les dérivés fullerènes comme le C_{60} ou le C_{70} , comme l'a démontré le groupe de N. Martín *et Coll.*. Ce système possède des propriétés redox différentes du TTF, caractérisées par une seule vague d'oxydation à deux

²⁰¹ K. A. Nielsen, W.-S. Cho, G. H. Sarova, B. M. Petersen, A. D. Bond, J. Becher, F. Jensen, D. M. Guldi, J. L. Sessler, J. O. Jeppesen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6848-6853.

²⁰² K. A. Nielsen, L. Martín-Gomis, G. H. Sarova, L. Sanguinet, D. E. Gross, F. Fernández-Lázaro, P. C. Stein, E. Levillain, J. L. Sessler, D. M. Guldi, Á. Sastre-Santos, J. O. Jeppesen, *Tetrahedron* **2008**, 64, 8449-8463.

²⁰³ C. M. Davis, J. M. Lim, K. R. Larsen, D. S. Kim, Y. M. Sung, D. M. Lyons, V. M. Lynch, K. A. Nielsen, J. O. Jeppesen, D. Kim, J. S. Park, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 10410-10417.

électrons, électrochimiquement irréversible à $E_{ox} = 0,44$ V vs. ECS dans le dichlorométhane.^{192,204} La réduction associée à cette oxydation s'opère à un potentiel de $E_{red} = 0,24$ V dans ces conditions. Il est important de noter que cette oxydation à deux électrons permet de former une espèce dicationique (Figure 41 en rouge) aromatique sur ses trois sites (anthracène central et hétérocycles 1,3-dithiolium latéraux), de géométrie totalement différente de celle de la forme neutre en papillon. La libération de la contrainte stérique initiale de la forme neutre initiale vers cette espèce aromatique, dépourvue de contrainte, justifie l'irréversibilité électrochimique observée lors de la réduction, malgré l'existence d'espèces neutres et dicationiques stables.

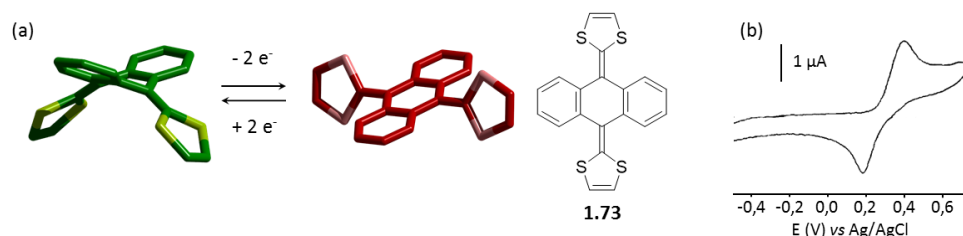


Figure 41 : Représentation schématique du changement de géométrie lors de l'oxydation à deux électrons de l'exTTF **1.73**. (b) Voltammogramme cyclique de **1.73** : CH_3CN ($n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ (0,1 M)), Pt, vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} .²⁰⁴

La forme concave singulière de l'exTTF **1.73** est parfaitement complémentaire de la forme convexe du C_{60} . L'élaboration de plusieurs types de récepteurs basés sur cette complémentarité a été réalisée, en particulier dans le groupe de N. Martín à Madrid.^{205,206,207} Trois familles de récepteurs ont ainsi été développées par ce groupe pour la complexation de C_{60} : 1) éther-couronnes à base exTTF^{208,209} ; 2) clips moléculaires porteurs de deux unités exTTF^{210,211,212} et 3) macrocycles intégrant deux unités exTTF.^{213,214,215}

²⁰⁴ M. R. Bryce, A. J. Moore, *Synthetic Met.* **1988**, 27, 557-561.

²⁰⁵ D. Canevet, E. M. Pérez, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9248-9259.

²⁰⁶ E. M. Perez, B. M. Illescas, M. A. Herranz, N. Martín, *New J. Chem.* **2009**, 33, 228-234.

²⁰⁷ E. M. Perez, N. Martin, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1512-1519.

²⁰⁸ B. Grimm, J. Santos, B. M. Illescas, A. Muñoz, D. M. Guldi, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17387-17389.

²⁰⁹ L. Moreira, J. Calbo, R. M. Krick Calderon, J. Santos, B. M. Illescas, J. Arago, J.-F. Nierengarten, D. M. Guldi, E. Orti, N. Martin, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 4426-4432.

²¹⁰ E. M. Pérez, L. Sánchez, G. Fernández, N. Martín *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7172-7173.

²¹¹ E. M. Perez, A. L. Capodilupo, G. Fernandez, L. Sanchez, P. M. Viruela, R. Viruela, E. Orti, M. Bietti, N. Martin, *Chem. Commun.* **2008**, 4567-4569.

²¹² S. S. Gayathri, M. Wielopolski, E. M. Pérez, G. Fernández, L. Sánchez, R. Viruela, E. Ortí, D. M. Guldi, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 815-819.

²¹³ H. Isla, M. Gallego, E. M. Pérez, R. Viruela, E. Ortí, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1772-1773.

²¹⁴ D. Canevet, M. Gallego, H. Isla, A. de Juan, E. M. Pérez, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3184-3190.

²¹⁵ H. Isla, E. M. Pérez, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5629-5633.

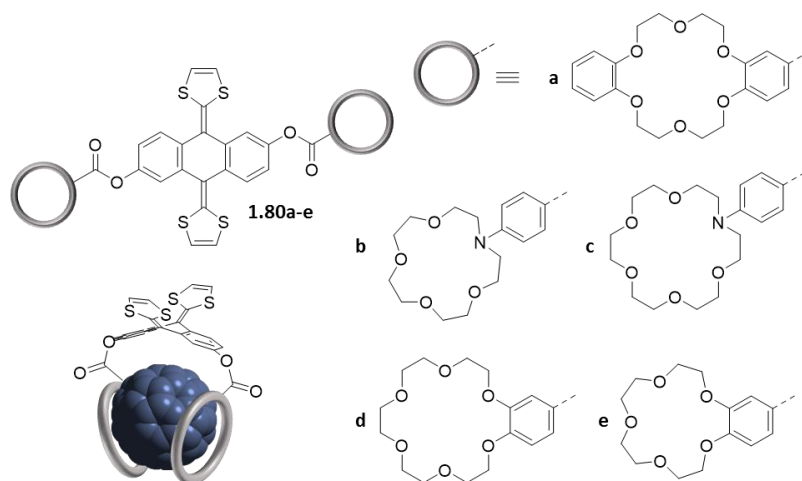


Figure 42 : Structures des exTTF bis-éther couronne **1.80a-e** et représentation de leur géométrie lors de la complexation de C_{60} .^{208, 209}

Dans le premier cas (Figure 42),^{208,209} les récepteurs possèdent des propriétés de complexation souvent excellentes (**1.80a-e**, $\log K_a = [3,3 - 6,9]$, chlorobenzène) à l'égard des fullérènes. Ces interactions ont été étudiées par voltammétrie cyclique à l'état solide, absorption transitoire et calculs théoriques. Ces derniers ont notamment permis d'établir que les interactions donneur-accepteur mises en jeu sont de type n- π , π - π et $CH \cdots \pi$.

La synthèse de clips moléculaires intégrant les différents dérivés **1.81-1.84** a été réalisée afin d'évaluer l'impact des paramètres géométriques (concavité de exTTF **1.81** et du tétracyanoanthraquinodiméthane **1.82** vs planéité des autres systèmes) et électroniques (caractère donneur vs accepteur) sur la complexation de C_{60} . Les études montrent que la complexation la plus efficace est obtenue pour la pince porteuses d'unités exTTF, qui sont complémentaires à la fois géométriquement et électroniquement du C_{60} .

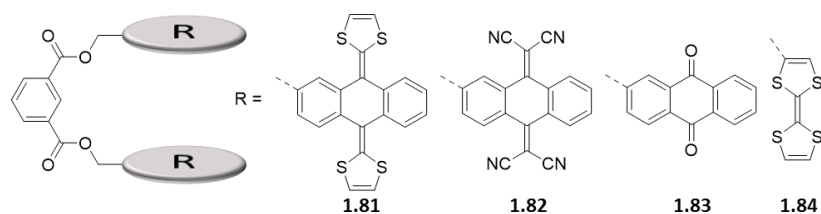


Figure 43 : Structures des composés **1.81-1.84**.^{210, 212, 213}

Ces exemples démontrent l'efficacité des interactions π - π donneur-accepteur entre l'exTTF et les fullérènes. D'autres récepteurs bis-exTTF de type pince ont été récemment synthétisés.²¹⁶

Une troisième famille repose sur l'insertion des unités exTTF dans un macrocycle. Les macrocycles **1.85** montrent des constantes d'association remarquables pour la complexation de C_{60} et C_{70} (Figure 44).²¹³ Une série de macrocycles bis-exTTF a été synthétisée afin d'étudier de façon systématique les affinités de ces récepteurs pour les fullérènes. Comme attendu, la longueur de la chaîne alkyle, donc la taille du macrocycle, impacte fortement les propriétés de complexation 1 : 1 ($\log K_a = 3,5$ à $6,5$). Par ailleurs, il est intéressant de noter que la complexation de C_{70} par les macrocycles **1.85** et **1.86** ($n = 2$) met en jeu une complexation de type 2 : 1 [**1.85** ou **1.86**]₂ / C_{70}].

²¹⁶ H. Iden, F.-G. Fontaine, J.-F. Morin, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 4117-4123.

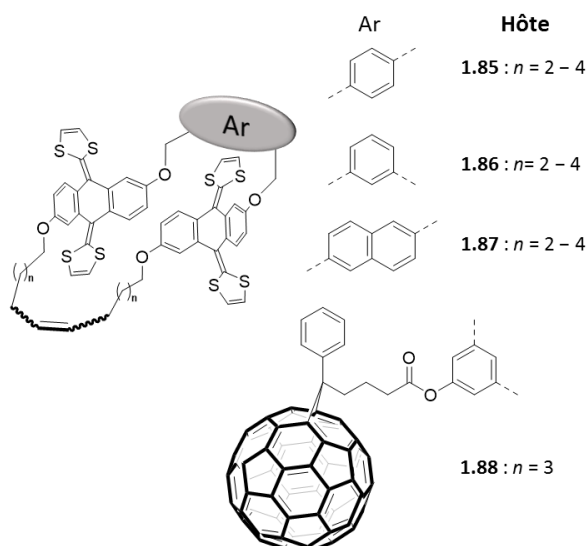


Figure 44 : Macrocycles bis-exTTF **1.85–1.88**.

En s'appuyant sur ces résultats, la synthèse d'un polymère supramoléculaire original, à base de C_{60} a été réalisée. Ainsi, le macrocycle **1.88** porteur d'une unité PCBM ([6,6]-phényl- C_{61} -butyrate de méthyle) et intégrant une taille de macrocycle optimale pour complexer le C_{60} , a été synthétisé.²¹⁵ Il a notamment permis la préparation d'un polymère supramoléculaire **1.89** à 46 unités (Figure 45), ce qui constitue le polymère à base de fullerène ayant le plus haut degré de polymérisation.

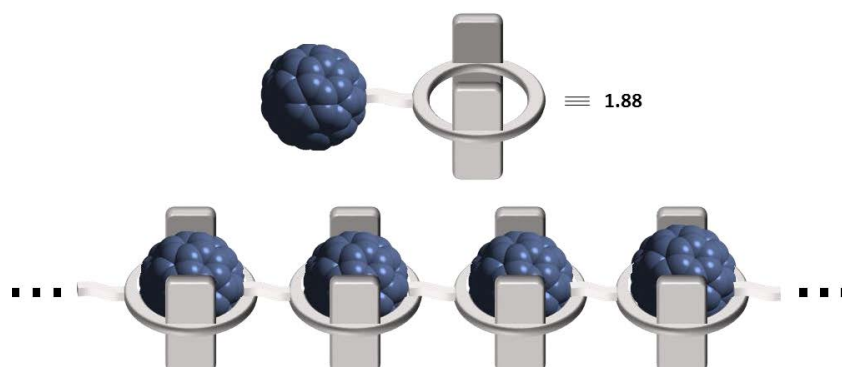


Figure 45 : représentation schématique de la polymérisation de **1.88**.²¹⁵

III.4. Métalla-cages riches en électrons à base tétrathiafulvalène : résultats antérieurs du laboratoire

La préparation d'édifices riches en électrons s'effectue par la synthèse préalable de ligands porteurs du motif TTF puis par utilisation de la stratégie d'auto-assemblage dirigé par les métaux (*cf.* II.1.1). Les ligands doivent en outre présenter plusieurs sites de coordination (au moins deux, typiquement des unités pyridyles) afin de permettre l'auto-assemblage.

Une première famille de ligands a été développée sur la base du squelette BPTTF **1.72** (R=H) pour la préparation d'édifices bidimensionnels.^{217,218,219,220} En effet, ce motif peut être *N,N'*-difonctionnalisé par deux unités pyridyles conduisant au ligand linéaire **1.90**.^{218,221} Notons, que la difonctionnalisation du squelette TTF lui-même, conduirait à un mélange d'isomères bis-substitués *Z/E*, inexploitable pour une stratégie d'auto-assemblage.

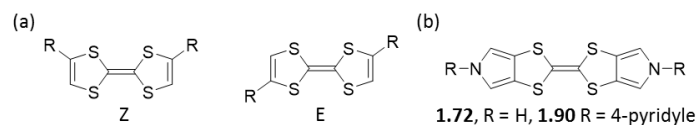


Figure 46 : (a) les deux isomères *Z* et *E* du TTF bis-substitué ; (b) BPTTF *N,N'*-bis-substitué **1.72**.

La réaction dans le dichlorométhane pendant 5 jours du ligand ditopique **1.90** avec le complexe de Pt(II) [Pt(*dppp*)(OTf)₂ (*dppp* = 1,1'-bis-(diphénylphosphino)propane)] a permis d'isoler par précipitation sélective un triangle **1.91** de type M₃L₃ et un carré **1.92** de type M₄L₄ (Figure 47a et b).²²² Ces deux macrocycles auto-assemblés ont été caractérisés par RMN et spectrométrie de masse. Le rapport des rayons hydrodynamiques expérimentaux ($R_{triangle}/R_{carré}$) déterminés par RMN DOSY ¹H est de 0,80 et corrèle parfaitement avec la valeur attendue.

²¹⁷ J.-Y. Balandier, A. Belyasmine, M. Sallé, *Synthesis* **2006**, 2006, 2815-2817.

²¹⁸ J.-Y. Balandier, M. Chas, P. I. Dron, S. Goeb, D. Canevet, A. Belyasmine, M. Allain, M. Sallé, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1589-1599.

²¹⁹ Jan O. Jeppesen, J. Becher, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2003, 3245-3266.

²²⁰ J. O. Jeppesen, K. Takimiya, F. Jensen, T. Brimert, K. Nielsen, N. Thorup, J. Becher, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5794-5805.

²²¹ J.-Y. Balandier, M. Chas, S. Goeb, P. I. Dron, D. Rondeau, A. Belyasmine, N. Gallego, M. Salle, *New J. Chem.* **2011**, 35, 165-168.

²²² S. Goeb, S. Bivaud, P. I. Dron, J. Y. Balandier, M. Chas, M. Salle, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3106-3108.

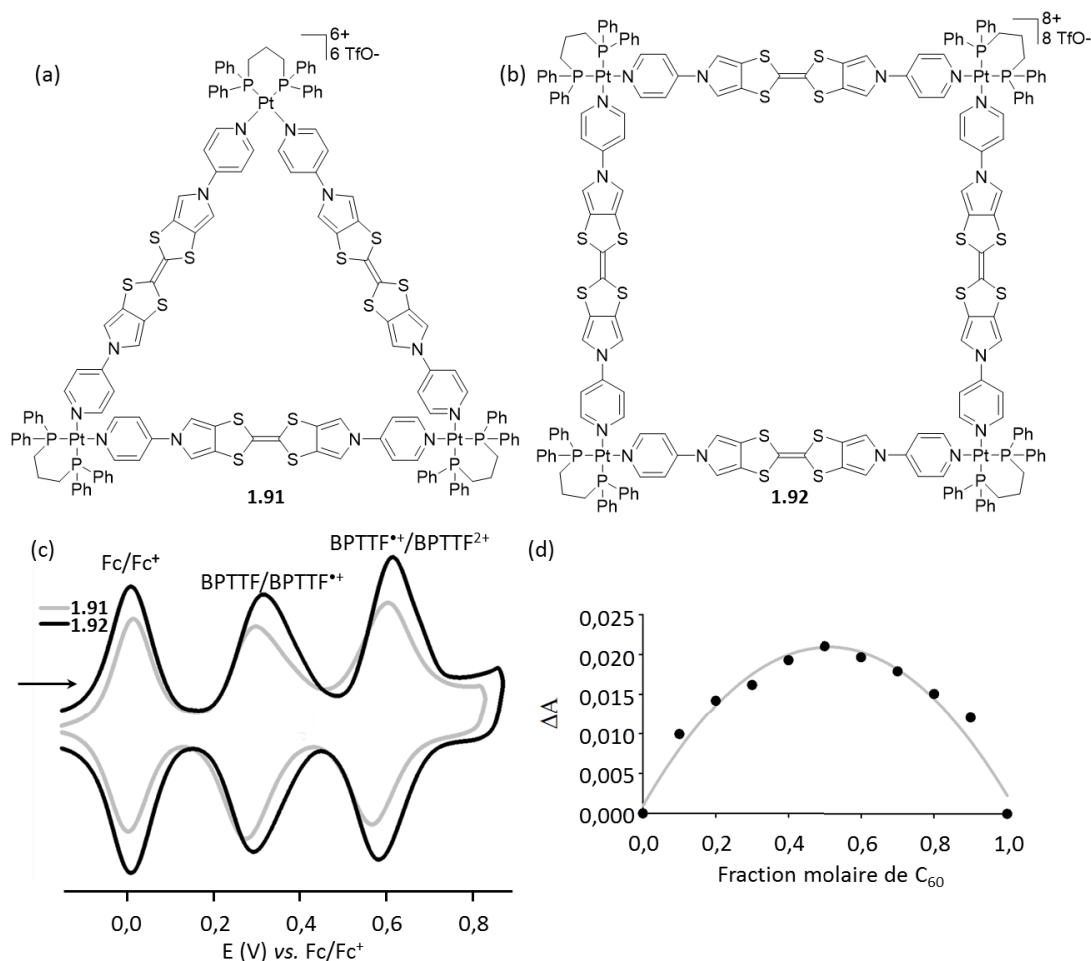


Figure 47 : (a) Triangle **1.91** et (b) carré **1.92** ; (c) Voltammogramme cyclique déconvolué de **1.91** et **1.92** en présence de ferrocène (3 et 4 éq. respectivement) : C = 0,5 mM dans CH₃CN/CH₂Cl₂ (Bu₄NPF₆ (0,1 M)), Pt, vitesse de balayage 20 mV.s⁻¹, 221,222

Des études en voltammétrie cyclique du triangle et du carré ont été réalisées. Les voltammogrammes déconvolués mettent en évidence deux vagues d'oxydation réversibles (0,30 V et 0,63 V vs. Fc/Fc⁺) (Figure 47c). Le nombre d'électrons échangés lors de ces deux processus successifs est déterminé par ajout de quantités connues de ferrocène, utilisé comme référence interne. Cette étude montre : 1) que l'oxydation de toutes les unités BPTTF s'opère simultanément et indépendamment dans ces polygones, avec absence de communication électronique dans l'espace ou à travers les complexes de platine et 2) que les cavités sont capables de générer de manière totalement contrôlée jusqu'à six charges positives (triangle **1.91**) et huit charges positives (carré **1.92**).

Compte tenu du caractère donneur- π des dérivés BPTTF, les propriétés de complexation du triangle **1.91** et du carré **1.92** ont été étudiées et suivies par dosage UV-Vis pour des molécules appauvries en électrons et géométriquement complémentaires telles que le C₆₀ et le C₇₀. Ces études mettent en évidence une bonne affinité du triangle **1.91** pour ces deux espèces avec formation de complexes de stœchiométrie 1 : 1 comme l'atteste la courbe de Job correspondante (Figure 47d). Au contraire, aucune complexation n'a été observée dans le cas du carré **1.92**. Cette différence de comportement est expliquée par une bonne adéquation des tailles cavité/C₆₀ dans le cas du triangle, le carré **1.92** étant quant à lui trop grand pour permettre une interaction concertée entre toutes les parois de la cavité et le C₆₀.

Un ligand tétratópique **1.93** (Figure 48a) a également été synthétisé à partir du BPTTF en fonctionnalisant les position 2 et 5 des unités pyrrole pour atteindre des édifices tridimensionnels auto-

assemblés.^{223,224} Ce dernier a notamment permis la synthèse d'une cage en forme de prisme par réaction avec deux équivalents du complexe $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2(\text{OTf})_2$ (Figure 48a). Ce prisme a notamment été caractérisé par RMN, par spectrométrie de masse électrospray (ESI) et par diffraction des rayons X sur monocristal (Figure 48b) confirmant la structure prisme de type M_6L_3 .

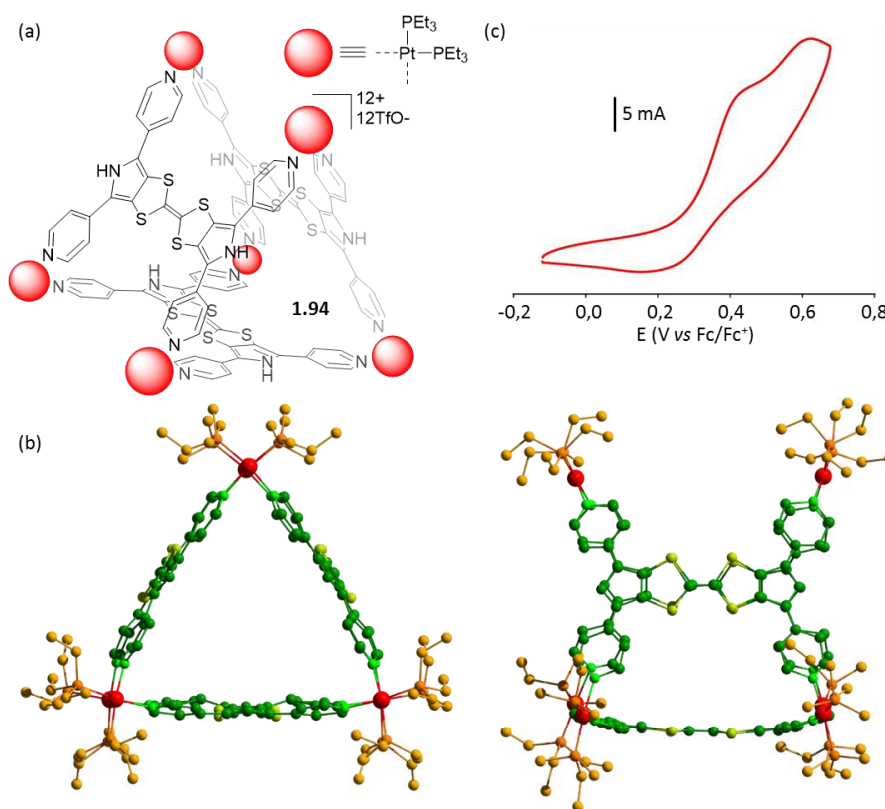


Figure 48 : (a) Prisme auto-assemblé **1.94** ; (b) structure RX de **1.94** ; (c) Voltammogramme cyclique de **1.94** : $C = 0,6 \text{ mM}$ dans CH_3CN ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,1 \text{ M}$)), carbone vitreux, vitesse de balayage : 50 mV.s^{-1} .^{223, 224}

La voltammétrie cyclique de la cage **1.94** montre la présence de deux vagues d'oxydation irréversibles à des potentiels relativement importants ($E_{\text{ox}}^1 = 0,43 \text{ V}$ et $E_{\text{ox}}^2 = 0,62 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+) par rapport au BPTTF **1.72**. Ce décalage vers de plus hauts potentiels peut s'expliquer 1) par la planéité du système qui permet une délocalisation des électrons sur l'ensemble du ligand, 2) par la proximité des cations $\text{Pt}(\text{II})$ qui rend l'oxydation plus difficile.

Les propriétés de complexation du prisme **1.94** ont été évaluées par dosage UV-Vis avec le tétrafluorotétracyano-*p*-quinodiméthane (TCNQ-F_4) dans l'acétonitrile, composé très électro-déficitaire, enclin à interagir avec une cavité riche en électrons. Il est de plus, comparativement au TCNQ, soluble dans une plus large gamme de solvants et enfin sa taille est compatible avec la cavité formée par le prisme. L'analyse de la courbe de Job a ainsi permis de mettre en évidence la formation une interaction de stœchiométrie 1 : 1 entre la cage **1.94** et TCNQ-F_4 .

Face aux difficultés synthétiques (nombre d'étapes) que représente l'accès aux ligands à base de BPTTF, à leur faible solubilité et enfin à leur pouvoir donneur- π modéré (conjugaison électronique des unités pyridyles au cœur BPTTF), d'autres familles ont alors été développées.

²²³ S. Bivaud, S. Goeb, J. Y. Balandier, M. Chas, M. Allain, M. Salle, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 2440-2448.

²²⁴ S. Bivaud, J. Y. Balandier, M. Chas, M. Allain, S. Goeb, M. Salle, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11968-11970.

Comme présenté dans le § III.3, les dérivés π -étendus du TTF disposent de propriétés électroniques et géométriques singulières qui ont été exploitées au laboratoire dans la cadre de la préparation de cages métalla-assemblées. La synthèse d'un ligand tétrapyrindyle **1.95** dérivé de l'exTTF a été développée (Schéma 18).²²⁵

Ce ligand réagit avec les complexes $M(dppf)(OTf)_2$ ($M = Pt(II), Pd(II)$; $dppf = 1,1'$ -bis(diphénylphosphino)ferrocène) dans le nitrométhane à 40°C et conduit en moins d'une heure à une espèce symétrique unique (Schéma 18). Ces auto-assemblages ont été caractérisés par RMN, spectrométrie de masse ESI-FTICR et diffraction des rayons X sur monocristal (Figure 49a), ce qui a permis de mettre en évidence la formation d'une structure de type M_4L_2 (**1.96**).

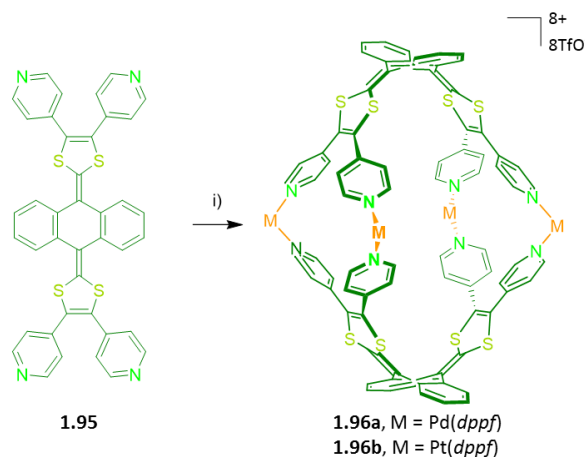


Schéma 18 : Synthèse des cages M_4L_2 **1.96** : i) $cis\text{-}M(dppf)(OTf)_2$, nitrométhane, 40°C ; pour $M = Pd(II)$ **1.96a** ; 5 min, 95% ; pour $M = Pt(II)$ **1.96b**, 1h, 72%.²²⁵

Le ligand **1.95** présente un comportement électrochimique typique d'un dérivé exTTF (cf. III.3), avec une vague d'oxydation pseudo réversible ($E_{ox} = 0,30$ V et $E_{red} = -0,23$ V vs Fc/Fc^+ , Figure 49), qui témoigne du changement géométrique qui s'opère lors de ce processus. La première vague d'oxydation des cages M_4L_2 centrée sur l'unité exTTF est observée à un potentiel plus élevé ($E_{ox}^1 = 0,57$ V (**1.96a**), 0,65 V (**1.96b**)) que celle du ligand. Cette différence s'explique par la coordination au métal. Une seconde vague d'oxydation réversible est observée ($E_{ox}^2 = 0,80$ V) et correspond à l'oxydation des groupements ferrocène du complexe de palladium.

La cavité ovoïde de la cage **1.96** a permis de complexer une molécule plane de pérylène alors qu'aucune interaction avec le C_{60} , trop volumineux, n'a pu être mise en évidence. Cette complexation 1 : 1 a été démontrée par spectrométrie de masse ESI-FTICR et quantifiée par RMN (1H , DOSY)^{79,80} avec une constante d'association $K_a = 3,9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ (**1.96a**) et $K_a = 3,2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ (**1.96b**) dans le nitrométhane.²²⁵

²²⁵ S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, P. I. Dron, M. Allain, M. Sallé, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10018-10021.

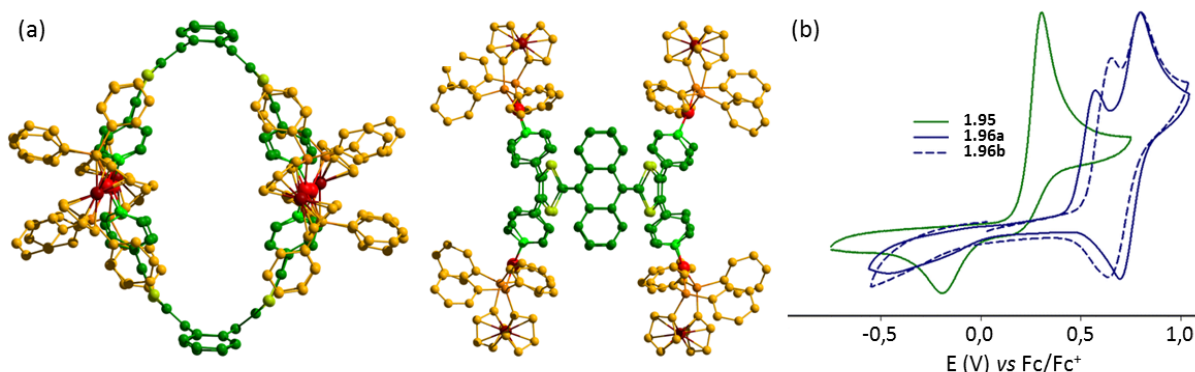


Figure 49 : (a) Structure RX de la cage M_4L_2 **1.96a**. Voltammogramme cyclique du ligand $\text{exTTF}(4\text{-Py})_4$ **1.95** ($C = 1 \text{ mM}$, CH_3CN (Bu_4NPF_6 (0,1 M), vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} , Pt) et des cages M_4L_2 **1.96a** et **1.96b** ($C = 1 \text{ mM}$, CH_3CN ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M), vitesse de balayage 100 mV.s^{-1} , carbone vitreux).²²⁵

III.5. Objectifs de la thèse

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans ce projet dédié à la conception de cages auto-assemblées riches en électrons *via* de nouvelles approches.

Deux axes d'étude ont été envisagés :

- Développer de nouvelles briques pour la construction d'auto-assemblages discrets riches en électrons. Cet axe peut se décliner en :
 - synthèse de nouveaux ligands à base TTF, caractérisation de leurs propriétés électroniques et étude de leur capacité à générer des auto-assemblages discrets ;
 - utilisation de nouveaux complexes métalliques et étude de leur impact sur la géométrie des auto-assemblages discrets correspondants.
- Franchir un nouveau palier dans l'exploitation de structures auto-assemblées, par la mise en évidence d'une séquence complète de complexation puis d'expulsion d'un substrat à l'aide d'une commande redox (Figure 50).

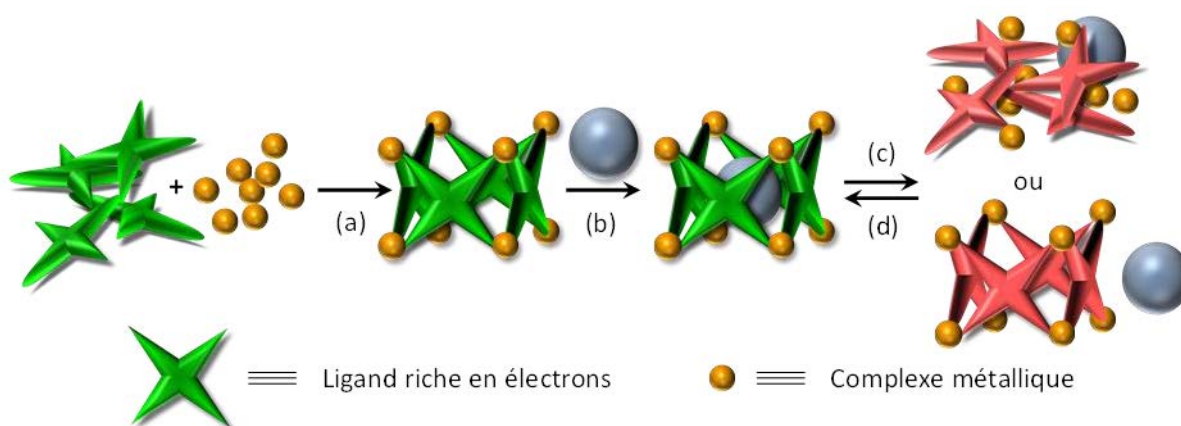


Figure 50 : Preuve de concept sur le processus total de complexation/expulsion d'un invité (a) formation d'un auto-assemblage riche en électrons, (b) encapsulation d'un invité (c) relargage par oxydation des parois et (d) complexation réversible par réduction.

Sur cette base, le chapitre II est consacré à la synthèse et à la caractérisation de plusieurs nouveaux ligands et cages auto-assemblées, le chapitre III décrivant les efforts réalisés vers le contrôle par voie redox des propriétés de complexation de ces systèmes.

Chapitre II : Ligands et cages auto-assemblées par des métaux : synthèses et caractérisations

Chapitre II Ligands et cages auto-assemblées par des métaux : synthèses et caractérisations

I. Ligands et cages dérivés du tétrathiafulvalène

La fonctionnalisation du noyau TTF par deux unités pyridines conduit à un mélange d'isomères (cf. Chap. I § III.4), impropre à l'utilisation de la stratégie d'auto-assemblage dirigée par les métaux (Figure 51a). Par ailleurs, la synthèse de dérivés tétrapyrindyles du TTF (Figure 51b) n'avait pas été décrite jusqu'en 2011, quelques mois avant le début de cette thèse.

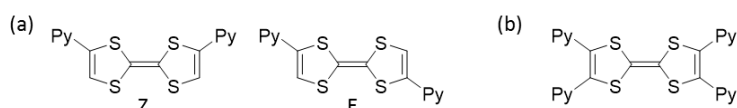


Figure 51 : (a) Mélange d'isomère Z et E obtenus lors de la synthèse de dérivés dipyrindyle (Py) du TTF, (b) TTF tétrapyrindyle.

Or, les ligands tétrapyrindyles associés à des complexes métalliques plans carrés conduisent à la formation d'édifices moléculaires tridimensionnels, comme l'illustre la Figure 52.^{1,2} Cette stratégie, appliquée à des ligands tétratopiques dérivés du TTF, ouvre donc la possibilité de construire des édifices tridimensionnels riches en électrons incorporant cette unité. De plus, par variation du complexe métallique utilisé, différentes cages sont susceptibles d'être obtenues.

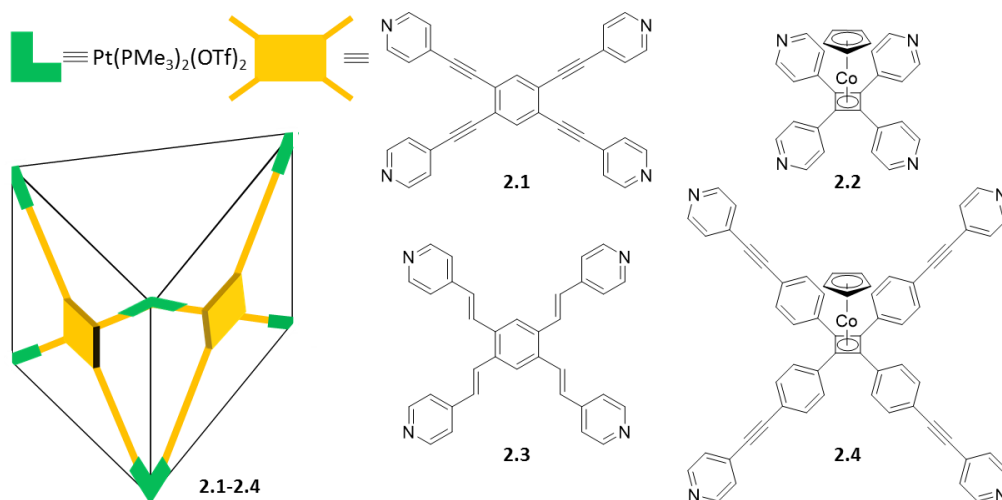


Figure 52 : Exemples de cages auto-assemblées **2.1-2.4** synthétisées à partir de ligands tétrapyrindyles.^{1,2}

I.1. Synthèse du ligand tétra(4-pyridyl)TTF **TTF(4-Py)₄**

Le ligand cible **TTF(4-Py)₄** a été synthétisé selon une procédure mise au point par Sébastien Bivaud lors de sa thèse³ en adaptant la réaction décrite par Mitamura *et Coll.*,⁴ par réaction de tétraarylation

¹ R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 6810-6918.

² D. C. Caskey, T. Yamamoto, C. Addicott, R. K. Shoemaker, J. Vacek, A. M. Hawkridge, D. C. Muddiman, G. S. Kottas, J. Michl, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7620-7628.

³ S. Bivaud, *Thèse de doctorat*, Université d'Angers, **2012**.

⁴ Y. Mitamura, H. Yorimitsu, K. Oshima, A. Osuka, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2017.

pallado-catalysée à l'aide d'une activation C-H. A partir de TTF commercial et en présence de 4-iodopyridine dans le dioxane à reflux, le ligand cible **TTF(4-Py)₄** a été obtenu avec un rendement de 71% (Schéma 19). Cela correspond à un rendement élevé si l'on prend en compte la formation de quatre liaisons C-C en une seule étape.

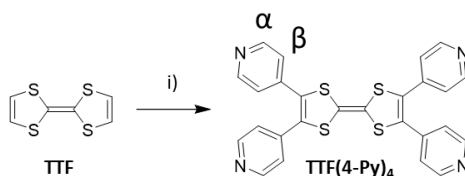


Schéma 19 : Synthèse du **TTF(4-Py)₄** à partir de TTF. i) 4-iodopyridine, Pd(OAc)₂, P(*t*-Bu)₃·HBF₄, Cs₂CO₃, dioxane, reflux, 24h, 71%.

Des cristaux de ce ligand ont été obtenus par diffusion d'hexane sur une solution de **TTF(4-Py)₄** dans le dichlorométhane. L'analyse par diffraction des rayons-X montre que les quatre atomes d'azote sont coplanaires et définissent un rectangle de 6,7 Å sur 13,1 Å (Figure 53). Il apparaît par ailleurs que la gêne stérique entre les atomes d'hydrogènes β des unités pyridines portées par un même cycle 1,3-dithiole, entraîne la rotation de ces dernières par rapport au plan TTF. Les angles de rotation autour des axes TTF-Pyridines sont de 31 et 77°. Ce résultat illustre un faible recouvrement orbitalaire entre le cœur TTF riche en électrons et les motifs pyridine électro-attracteurs, permettant ainsi de préserver le pouvoir donneur-π de l'unité TTF. Ce cas se distingue donc du ligand tétrapyridyle à base BPTTF **1.93** (cf. Chap. I, § III.4), plan, pour lequel le pouvoir donneur-π est considérablement altéré suite à la conjugaison électronique entre le cœur BPTTF et les unités pyridyle. Outre un caractère donneur-π conservé, la non planéité du **TTF(4-Py)₄** présente l'autre avantage de conduire à une bonne solubilité dans des solvants organiques, quand le dérivé analogue à base BPTTF n'est que très peu soluble voire insoluble dans ces mêmes solvants.

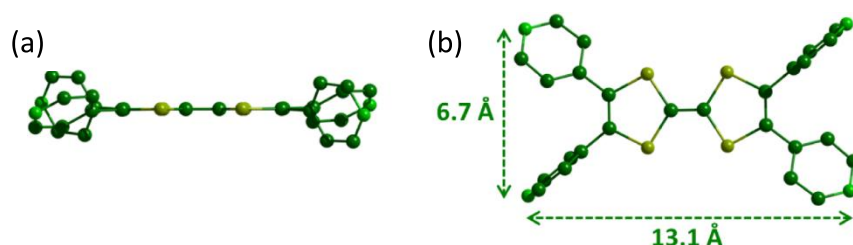


Figure 53 : Structure rayons-X du ligand **TTF(4-Py)₄**; (a) vue latérale et (b) vue perpendiculaire au plan TTF. Pour plus de clarté, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

I.2. Auto-assemblages à base de **TTF(4-Py)₄**

Le ligand **TTF(4-Py)₄** a été engagé dans des réactions d'auto-assemblage avec différents complexes métalliques. Les parties suivantes présentent les résultats obtenus à partir de complexes plans carrés de Pd(II) et Pt(II) *dppf* (1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocène) ou encore avec des complexes dinucléaires de Ru(II).

I.2.1. A partir du complexe *M(dppf)(OTf)₂* (*M* = Pt, Pd)⁵

La réaction d'auto-assemblage entre un équivalent de ligand **TTF(4-Py)₄** et deux équivalents des complexes *M(dppf)(OTf)₂* (*M* = Pt ou Pd) dans le nitrométhane-D₃ à 50 °C a été suivie par RMN ¹H et ³¹P. Dans les deux cas (*M* = Pt ou Pd), la réaction converge vers la formation d'une espèce unique **AA1**

⁵ S. Goeb, S. Bivaud, V. Croué, V. Vajpayee, M. Allain, M. Sallé, *Materials* **2014**, 7, 611-622.

(Pt) et **AA2** (Pd). Les deux produits ont été isolés par précipitation avec de l'éther diéthylique. Les signaux RMN ^1H des groupements pyridines observés pour **AA1** et **AA2** ($H_\alpha \approx 8,5$ ppm et $H_\beta \approx 7,1$ ppm) sont légèrement décalés vers les plus hauts champs (Figure 54b et d) par rapport au ligand de départ. Par ailleurs, un éclatement des signaux relatifs aux protons des unités cyclopentadiényles est observé ($\approx 4,8$ ppm) (Figure 54b et d). Ces comportements ont déjà été observés pour des composés similaires.⁶ Les spectres RMN ^{31}P des deux assemblages **AA1** et **AA2** (Figure 54f et g) présentent un seul singulet décalé vers les plus hauts champs par rapport aux signaux des complexes de départ. Ce comportement induit par la coordination du métal, a déjà été observé et constitue un indice quant à la formation d'une structure auto-assemblée unique.^{7,8,9} Ceci est confirmé par la RMN DOSY, qui montre une bande de diffusion unique pour l'ensemble des signaux (Figure 54(c) et (e)). L'ensemble de ces caractérisations RMN indique la formation d'une seule espèce discrète en solution.

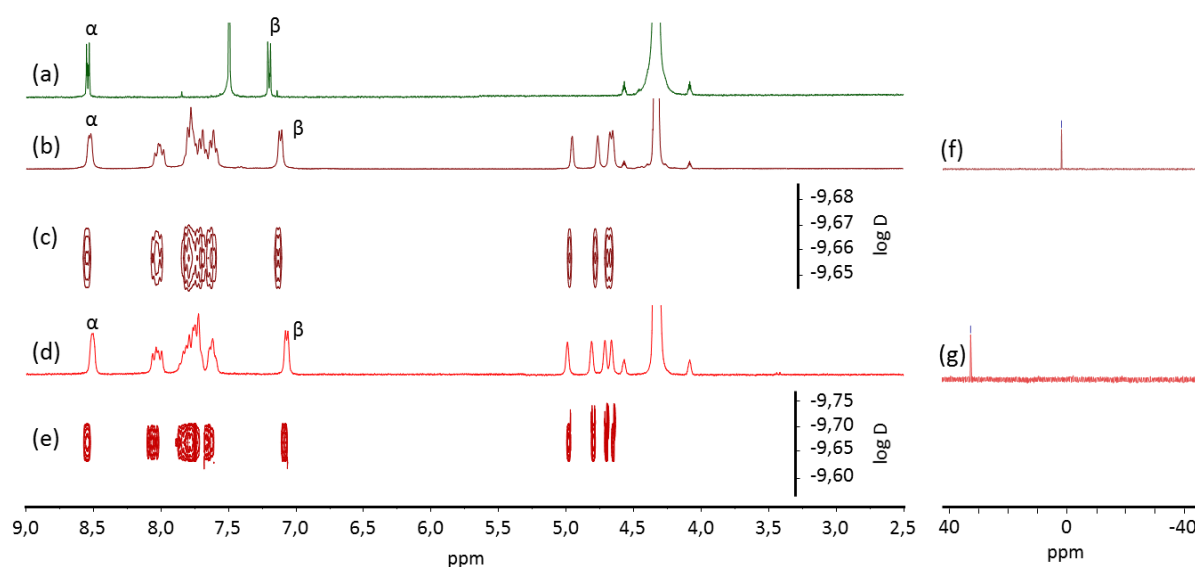


Figure 54 : RMN ^1H (CD_3NO_2) : (a) **TTF(4-Py) $_4$** * ; (b) **AA1** ; (c) RMN DOSY de **AA1** ; (d) **AA2** ; (e) RMN DOSY de **AA2** ; (f) RMN ^{31}P de **AA1** et (g) RMN ^{31}P de **AA2** . * Pour des raisons de solubilité, la RMN du ligand **TTF(4-Py) $_4$** a été enregistrée dans un mélange $\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CDCl}_3$ 2 : 1.

Il est important de noter que sur la base des analyses par RMN DOSY, les deux espèces **AA1** et **AA2** présentent le même coefficient de diffusion en solution ($D \approx 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (cf. Chap. I, § II.1.2.1). Les deux auto-assemblages sont donc de même taille et possèdent un rayon hydrodynamique (r_H) de 17 Å, calculé à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein.¹⁰ Néanmoins, cette observation ne permet pas d'établir la stœchiométrie des assemblages de manière formelle. Des expériences de spectrométrie de masse haute résolution par ionisation électrospray ont été menées dans le dichlorométhane (Figure 55). Dans les deux cas, elles ont révélé une structure de type M_4L_8 caractérisés par la présence des ions multichargés $[\text{M}_4\text{L}_8\text{-3TfO}^-]^{3+}$ ($m/z = 3327.6752$ (**AA1**) et 3091.5087 (**AA2**)), $[\text{M}_4\text{L}_8\text{-4TfO}^-]^{4+}$ ($m/z =$

⁶ S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, P. I. Dron, M. Allain, M. Sallé, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10018-10021.

⁷ V. Vajpayee, H. Kim, A. Mishra, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, M. H. Lee, H. K. Kim, K.-W. Chi, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3112-3115.

⁸ A. Mishra, S. Ravikumar, S. H. Hong, H. Kim, V. Vajpayee, H. Lee, B. Ahn, M. Wang, P. J. Stang, K.-W. Chi, *Organometallics* **2011**, *30*, 6343-6346.

⁹ S.-S. Sun, J. A. Anspach, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1862-1869.

¹⁰ L. Avram, Y. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 586-602.

2459.0238 (**AA1**) et 2280.8943 (**AA2**)) et $[M_4L_8-5TfO]^{5+}$ ($m/z = 1937.0275$ (**AA1**)) et une bonne correspondance avec les amas isotopiques théoriques correspondants.

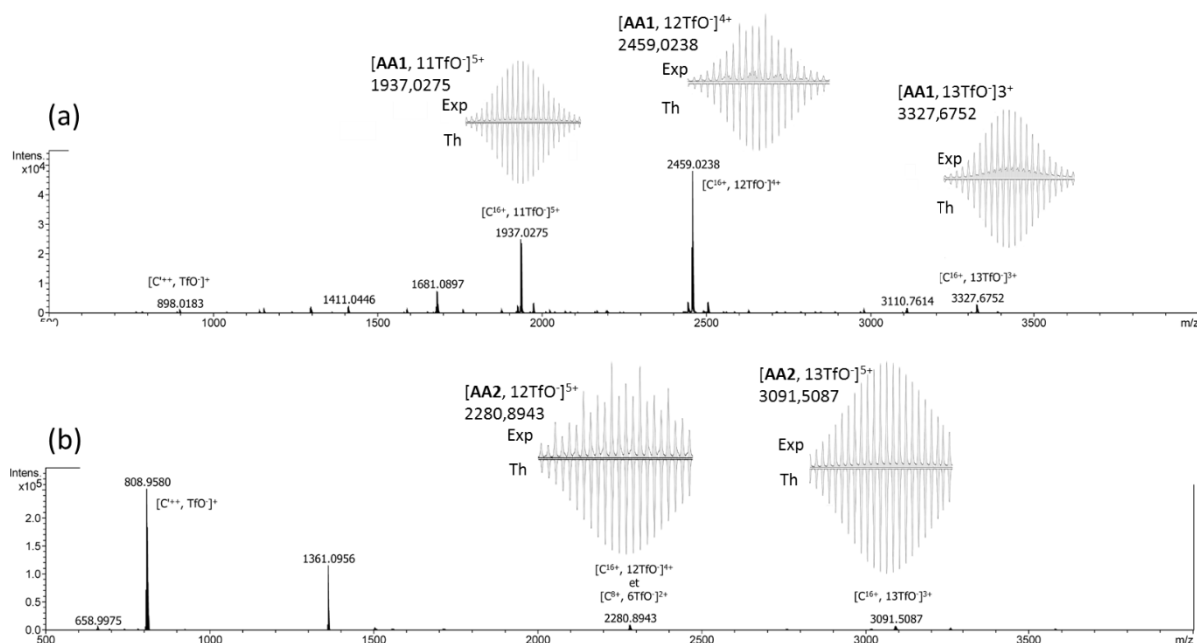


Figure 55 : Spectres de masse ESI haute résolution de (a) **AA1** et (b) **AA2**.

Notons que cette stœchiométrie M_4L_8 peut en principe correspondre à deux cages différentes **A** et **B** (Schéma 20). Afin de trancher sur la structure la plus probable, des calculs de champ de force moléculaire (MM+, optimisation géométrique) ont été menés dans le cas de $M = Pt$. Seule l'optimisation géométrique de **A** converge vers une structure symétrique cohérente (Figure 56).

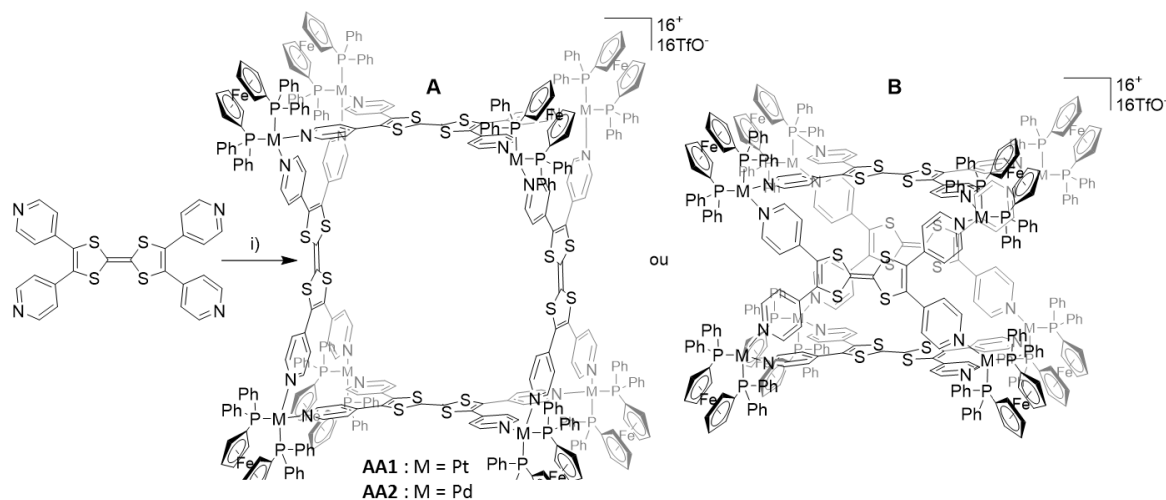


Schéma 20 : Synthèse des auto-assemblages **AA1** et **AA2** montrant les deux structures possibles pour une stœchiométrie d'assemblage M_4L_8 ; i) (**A**) $cis-M(dppf)(OTf)_2$ (2 éq.) nitrométhane, 50°C pour **AA1** : $M = Pt$, 2h, 91% ; pour **AA2**, $M = Pd$, 5 min, 87% et (**B**) structure alternative.

Le ligand **TTF(4-Py)₄** dans la structure modélisée de **A** possède les mêmes caractéristiques géométriques que celle du ligand d'origine. L'auto-assemblage forme une cavité de diamètre 16 Å (distance entre deux cœurs TTF opposés, Figure 56). Notons que le diamètre global de 36 Å déterminé dans le cas de **AA1** à l'aide de cette modélisation est en accord avec celui déterminé à l'aide des expériences menées par RMN DOSY ($r_H = 17$ Å).

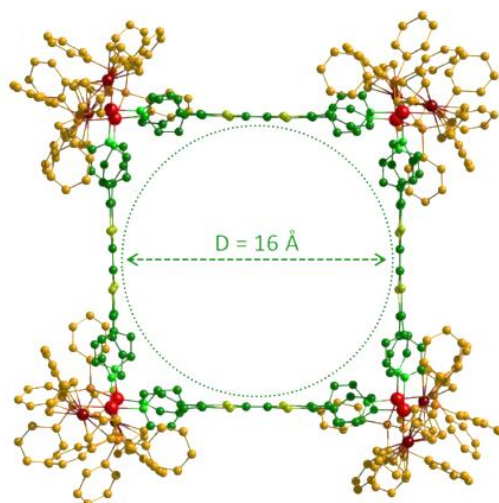


Figure 56 : Optimisation géométrique de l'assemblage **AA1** par MM+.

Les propriétés électrochimiques des complexes supramoléculaires **AA1** et **AA2** ainsi que celles du ligand **TTF(4-Py)₄** ont été évaluées par voltammétrie cyclique. Le comportement du ligand **TTF(4-Py)₄** est classique pour un dérivé TTF et présente deux vagues d'oxydation réversibles ($E_{ox}^1 = 0,20$ V et $E_{ox}^2 = 0,55$ V vs. Fc/Fc⁺) correspondant respectivement à l'oxydation en radical cation et dication. Des décalages de $\Delta E_{ox}^1 = +270$ mV et de $\Delta E_{ox}^2 = +155$ mV sont respectivement observés par rapport aux potentiels d'oxydation observés pour le cas du TTF non fonctionnalisé, conséquence de la présence des quatre groupements pyridyles électro-attracteurs. Ces potentiels demeurent néanmoins faibles, traduisant le bon pouvoir donneur- π de ce système. En ce qui concerne les cages **AA1** et **AA2**, des décalages positifs sont observés par rapport au **TTF(4-Py)₄** ($E_{ox}^1 \approx 0,36$ V (**AA1** et **AA2**) et $E_{ox}^2 \approx 0,65$ V (**AA1** et **AA2**)) et résultent de la coordination des pyridines aux centres métalliques. Notons que ces échanges redox sont réversibles et qu'une troisième vague d'oxydation est observée, également réversible. Cette dernière correspond à l'oxydation simultanée des huit unités ferrocène des complexes métalliques ($E_{ox}^3 = 0,72$ V (**AA1**) et $0,80$ V (**AA2**)), l'ensemble de ces processus permettant donc d'atteindre une charge totale de +16 par oxydation de ces cages.

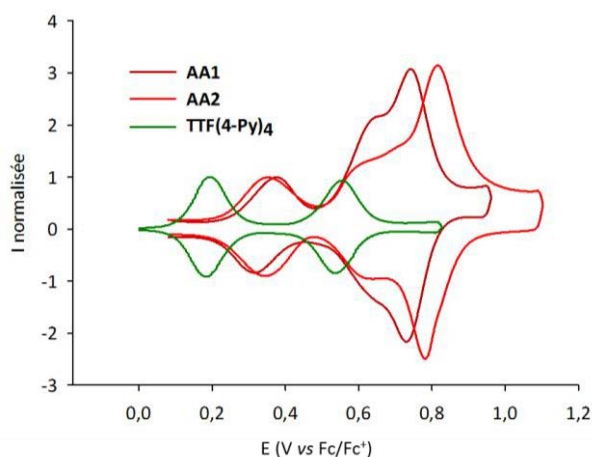


Figure 57 : Voltammogrammes cycliques déconvolués de **TTF(4-Py)₄**, **AA1** et **AA2** : **TTF(4-Py)₄** : CH₃CN/CH₂Cl₂ (C = 1 mM, nBu₄NPF₆ (0,1 M)), 100 mV.s⁻¹, carbone vitreux ; **AA1** et **AA2** : CH₃CN (C = 0,5 mM, nBu₄NPF₆ (0,1 M)), 20 mV.s⁻¹, carbone vitreux.

Les propriétés de complexation des deux prismes tétraogonaux **AA1** et **AA2** ont été étudiées avec différents types d'invités, dont les fullerènes C₆₀ et C₇₀. Aucun résultat probant n'a été observé, ce qui est attribué à la taille de la cavité qui est trop importante pour permettre des interactions concertées

des quatre unités TTF de la cavité avec un même invité. Une observation comparable avait été réalisée¹¹ à partir d'un carré à base BPTTF (cf. Chap. I. § III.4). Ces résultats ont néanmoins permis de démontrer que le TTF constitue une brique élémentaire utilisable dans la synthèse d'édifices auto-assemblés riches en électrons et que ses propriétés électrochimiques remarquables sont conservées au sein de l'assemblage.

1.2.2. A partir de complexes dinucléaires de ruthénium¹²

1.2.2.1. Présentation des complexes dinucléaires de ruthénium

La synthèse de métalla-assemblages à partir de complexes arène ruthénium constitue une approche originale. Ces complexes constitués par deux atomes de ruthénium reliés entre eux par un espaceur de taille contrôlée (cf. exemples Figure 58) permettent d'ajuster la distance entre les centres métalliques et peuvent coordonner deux unités pyridiniques dans des directions parallèles. La géométrie singulière de ces complexes, largement étudiée par le groupe de B. Therrien à Neuchâtel,^{13,14,15,16} permet la formation de composés de types « sandwich », à deux ou trois dimensions, pour des applications notamment dans le domaine de la vectorisation de principes actifs.^{17,18,19}

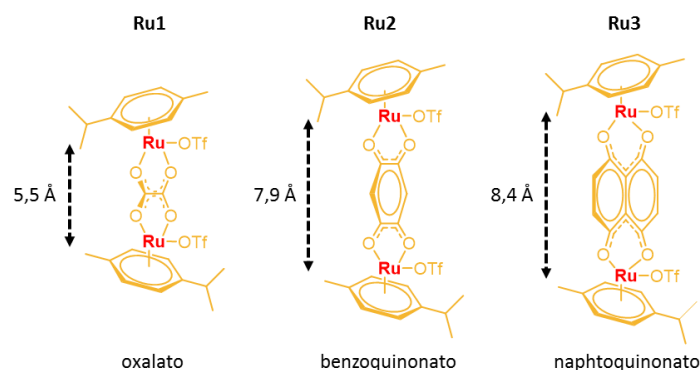


Figure 58 : Structure des complexes arènes diruthénium utilisés au laboratoire.

Au laboratoire, les travaux se sont concentrés sur trois accepteurs arène ruthénium (Figure 58) pour lesquels la distance Ru–Ru s'échelonne de 5,5 Å pour l'espaceur oxalato,²⁰ à 8,4 Å pour l'espaceur naphthoquinonato,²¹ en passant par 7,9 Å avec le pont benzoquinonato.²² Ces trois complexes de

¹¹ S. Goeb, S. Bivaud, P. I. Dron, J. Y. Balandier, M. Chas, M. Sallé, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3106-3108.

¹² V. Vajpayee, S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, M. Allain, B. V. Popp, A. Garci, B. Therrien, M. Sallé, *Organometallics* **2014**, 33, 1651-1658.

¹³ J. Freudenreich, C. Dalvit, G. Süss-Fink, B. Therrien, *Organometallics* **2013**, 32, 3018-3033.

¹⁴ B. Therrien, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 2445-2453.

¹⁵ N. P. E. Barry, P. Govindaswamy, J. Furrer, G. Süss-Fink, B. Therrien, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 1300-1303.

¹⁶ P. Govindaswamy, D. Linder, J. Lacour, G. Süss-Fink, B. Therrien, *Chem. Commun.* **2006**, 4691-4693.

¹⁷ B. Therrien, *CrystEngComm* **2015**, 17, 484-491.

¹⁸ B. Therrien, J. Furrer, *Advances in Chemistry* **2014**, 2014, 20.

¹⁹ B. Therrien, in *Chemistry of Nanocontainers*, Vol. 319 (Eds.: M. Albrecht, E. Hahn), Springer Berlin Heidelberg, **2012**, pp. 35-55.

²⁰ H. Yan, G. Süss-Fink, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4345-4350.

²¹ N. P. E. Barry, J. Furrer, J. Freudenreich, G. Süss-Fink, B. Therrien, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 725-728.

²² J. Mattsson, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, P. Štěpnička, G. Süss-Fink, B. Therrien, *Organometallics* **2009**, 28, 4350-4357.

ruthénium ont été synthétisés selon des procédures décrites dans la littérature ou en collaboration avec B. Therrien (Figure 58).^{23, 24}

1.2.2.2. Synthèse des assemblages à base de ruthénium

Le donneur **TTF(4-Py)₄** et les accepteurs ruthéniums **Ru1** et **Ru2** ont été mélangés dans une proportion 1 : 2 dans le méthanol pendant 12 h (Schéma 21). Dans chacun des deux cas, la RMN ¹H et la RMN DOSY (Figure 142 et Figure 143 en Annexe 4 : RMN) montrent la formation d'une espèce discrète unique en solution, respectivement **AA3** et **AA4**.²⁵ La différence de coefficients de diffusion extraits des expériences DOSY de **AA3** ($D = 2,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et **AA4** ($D = 3,43 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) suggère la formation d'espèces de tailles sensiblement différentes avec des rayons hydrodynamiques respectifs calculés à partir de l'équation de Stokes-Einstein¹⁰ de respectivement 19 Å et 12 Å.

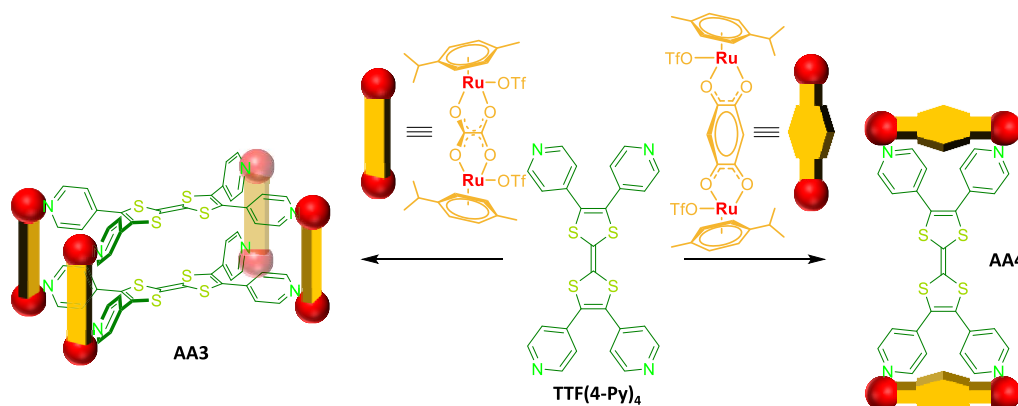


Schéma 21 : Auto-assemblages de **TTF(4-Py)₄** avec **Ru1** et **Ru2**.

Les analyses menées par spectrométrie de masse haute résolution en mode d'ionisation électrospray (ESI-HRMS) ont montré la formation d'une structure de type M_8L_2 (deux ligands et quatre complexes dinucléaires de ruthénium) pour **AA3** avec la présence des ions $[\mathbf{AA3}, 2\text{TfO}]^{2+}$ ($m/z = 2078,88$) et $[\mathbf{AA3}, 3\text{TfO}]^{3+}$ ($m/z = 1336,28$), et d'une structure de type M_4L_1 (un ligand et deux complexes dinucléaires de ruthénium) pour **AA4** avec les ions caractéristiques $[\mathbf{AA4} - 2\text{TfO}]^{2+}$ ($m/z = 1014,99$) et $[\mathbf{AA4}, 3 \text{TfO}]^{3+}$ ($m/z = 627,01$) (Figure 154 et Figure 155 en Annexe 5 : Spectrométrie de masse).

Ces résultats suggèrent que l'utilisation de l'espaceur oxalato entraîne la formation d'un auto-assemblage discret tri-dimensionnel (**AA3**) alors que l'espaceur benzoquinonato conduit à la formation d'un édifice (**AA4**) de type « plateau » (Schéma 21). La formation inattendue de ce dernier dérivé s'explique par la bonne adéquation des distances séparant deux atomes d'azote des unités pyridines adjacentes du ligand **TTF(4-Py)₄** (6,7 Å) et les deux atomes de ruthénium du complexe **Ru2** (7,9 Å).

Les propriétés électrochimiques de **AA3** et **AA4** ont été étudiées dans l'acétonitrile (Figure 59). Le comportement électrochimique de **AA4** est typique de dérivés TTF, avec deux vagues d'oxydation réversibles à des potentiels relativement faibles ($E_{\text{ox}}^1 = 0,28 \text{ V}$; $E_{\text{ox}}^2 = 0,58 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+). Le comportement électrochimique de **AA3** est significativement différent avec une seule vague d'oxydation réversible observée à un potentiel de 0,44 V vs. Fc/Fc^+ . Un tel écart au comportement

²³ B. Therrien, G. Süss-Fink, P. Govindaswamy, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2008**, 47, 3773-3776.

²⁴ N. P. E. Barry, B. Therrien, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4695-4700.

²⁵ V. Vajpayee, S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, M. Allain, B. V. Popp, A. Garci, B. Therrien, M. Sallé, *Organometallics* **2014**, 33, 1651-1658.

habituellement rencontré pour des dérivés du TTF, a déjà été observé pour des structures auto-assemblées à base de TTF²⁶ et est attribué à la rigidité du prisme **AA3**. Contrairement à des unités TTF isolées, conformationnellement flexibles dans les deux états oxydés (libre rotation autour de la liaison S₂C–CS₂), la cage **AA3** ne permet pas une telle liberté conformationnelle, ce qui est de nature à modifier les cinétiques des processus redox.

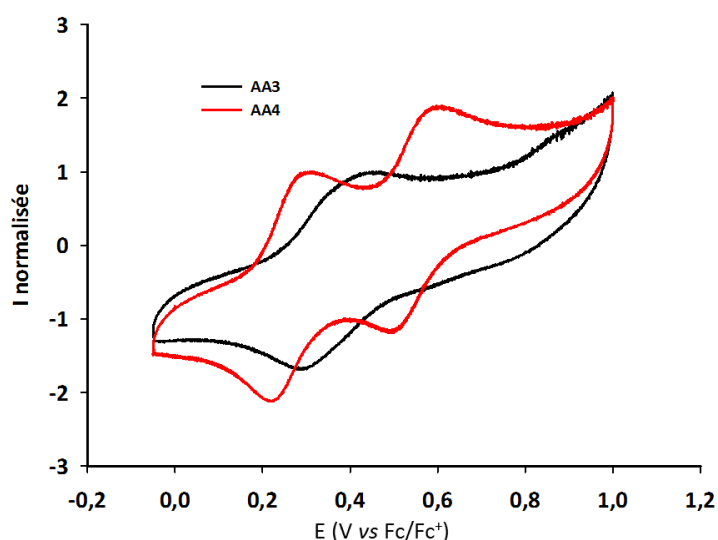


Figure 59 : Voltammogrammes cycliques des assemblages **AA3** et **AA4** : CH₃CN (C = 0,5 mM, NBu₄PF₆ (0,1 M)), 50 mV.s⁻¹, Pt, vs Fc/Fc⁺.

Les édifices de type « sandwich » possèdent des caractéristiques géométriques propices à la complexation de molécules planes. Celle-ci n'est en revanche pas possible dans le cas de **AA3**, car l'espace généré entre les deux ligands se faisant face est trop faible avec l'espaceur oxalato **Ru1**.

Afin d'éviter la formation d'une structure de type panneau **AA4**, un nouveau dérivé TTF (**TTF(PhPy)₄**), de plus grande taille, a été préparé.

1.3. Auto-assemblages à partir du **TTF(PhPy)₄**

1.3.1. Synthèse du ligand tétra(4-(4-pyridyl)phényl)TTF **TTF(PhPy)₄**

Ce composé présente un espaceur phényle entre le cœur TTF et les unités pyridines. Cette modification structurale a pour objectif d'augmenter la distance intramoléculaire entre les atomes d'azote coordinants de deux pyridines adjacentes (Schéma 22). Sa synthèse est réalisée en deux étapes à partir du TTF commercial et du précurseur 4-(4-bromophényl)pyridine **1**. Ce dernier a été synthétisé par un couplage pallado-catalysé de Suzuki entre le *p*-bromoiodobenzène et l'acide pyridin-4-yl boronique.²⁷ Ce dérivé a ensuite permis d'obtenir le ligand cible avec un rendement de 86 % par une réaction de tétraarylation pallado catalysée par activation C–H.⁴ Ce rendement, comme pour la synthèse de **TTF(4-Py)₄**, est très bon compte-tenu de la formation simultanée de quatre liaisons C–C.

²⁶ S. Bivaud, J. Y. Balandier, M. Chas, M. Allain, S. Goeb, M. Salle, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11968-11970.

²⁷ Y. Wang, D. L. Frattarelli, A. Facchetti, E. Cariati, E. Tordin, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchioni, S. L. Wegener, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8005-8015.

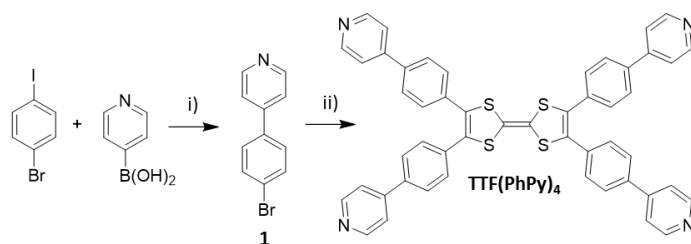


Schéma 22 : Synthèse du ligand **TTF(PhPy)₄** ; i) K_2CO_3 , $Pd(PPh_3)_4$, dioxane/eau 10 : 1, reflux, Ar, 14h, 72 % ; ii) **TTF**, $Pd(OAc)_2$, Cs_2CO_3 , $t-Bu_3P \cdot HBF_4$, dioxane, reflux, Ar, 48h, 86 %.

Le ligand **TTF(PhPy)₄** a été caractérisé par RMN 1H et ^{13}C ainsi que par spectrométrie de masse. Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de **TTF(PhPy)₄** dans un mélange dichlorométhane/méthanol et la résolution structurale par diffraction de rayons-X été réalisée à $T = 250$ K. Les atomes de carbone des groupements phényles intermédiaires occupent deux positions probables (désordre structural, Annexe 6 : Données cristallographiques), ce qui témoigne de la flexibilité conformationnelle de ce système (Figure 60). La molécule s'inscrit dans un rectangle de $12,8 \times 19,3$ Å. Comme attendu, la distance intramoléculaire entre les azotes des groupements pyridyles adjacents ($12,8$ Å) est nettement augmentée par rapport au ligand **TTF(4-Py)₄** ($6,7$ Å). Cette distance est incompatible avec la formation de « panneaux » de type **AA4** par réaction avec les complexes de ruthénium **Ru1-3** et devrait donc permettre l'obtention de structures cages par auto-assemblages.

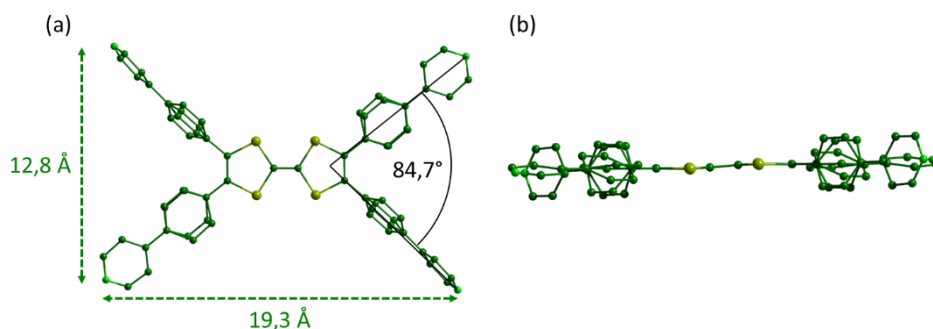


Figure 60 : Structure rayons X de **TTF(PhPy)₄** ; (a) vue perpendiculaire au plan TTF et (b) vue dans le plan ; les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

Les propriétés électrochimiques du ligand **TTF(PhPy)₄** ont été étudiées dans un mélange acétonitrile/dichlorométhane 1 : 1. Comme dans le cas de **TTF(4-Py)₄**, ce ligand présente deux vagues d'oxydation réversibles ($E_{ox}^1 = 0,06$ V ; $E_{ox}^2 = 0,46$ V vs. Fc/Fc^+) correspondant à l'oxydation en radical cation puis en dication (Figure 61). Ces oxydations interviennent néanmoins à des potentiels significativement plus faibles que pour **TTF(4-Py)₄** ($E_{ox}^1 = 0,20$ V et $E_{ox}^2 = 0,55$ V vs. Fc/Fc^+). Cette différence s'explique par la présence de l'espaceur phényle qui éloigne le groupement pyridyle du cœur TTF, atténuant ainsi l'effet inductif attracteur de l'atome d'azote.

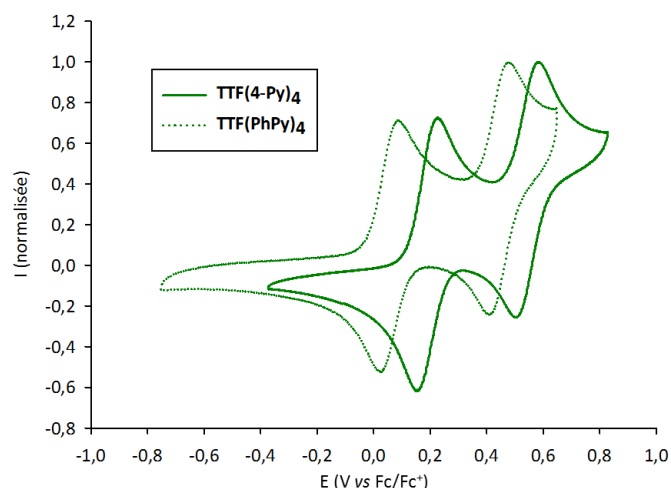


Figure 61 : Voltammogrammes cycliques de **TTF(PhPy)₄** et de **TTF(4-Py)₄** : CH₃CN/CH₂Cl₂ (C = 1 mM, n-Bu₄NPF₆ (0,1 M)), 100 mV.s⁻¹, carbone vitreux, vs Fc/Fc⁺.

1.3.2. Auto-assemblage de **TTF(PhPy)₄** à partir de complexes arènes ruthénium

Le processus d'auto-assemblage entre le ligand tétratopique **TTF(PhPy)₄** et les complexes arènes diruthénium **Ru1**, **Ru2** et **Ru3** a été effectué dans des proportions 1 : 2 dans un mélange méthanol/nitrométhane 1 : 1 à 50°C pendant trois jours. Aucune précipitation n'ayant été observée par ajout d'éther diéthylique, les solvants ont été évaporés sous pression réduite et le produit de chacune de ces trois réactions a été caractérisé par RMN ¹H. Malgré plusieurs tentatives, seule la réaction de **TTF(PhPy)₄** avec **Ru3** a convergé vers une espèce discrète **AA5**, les autres essais se traduisant par l'obtention de mélanges.

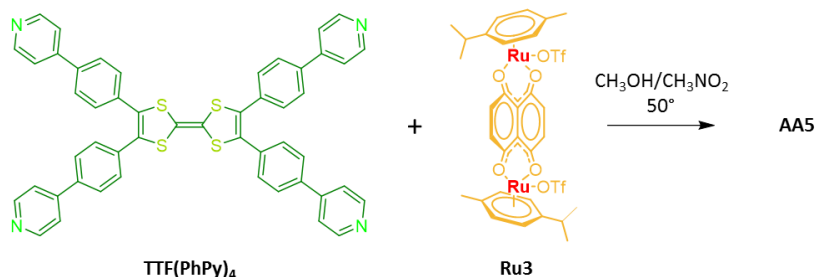


Schéma 23 : Assemblage entre le ligand **TTF(PhPy)₄** et le complexe arène diruthénium **Ru3**.

Suite à la coordination au métal, les signaux RMN ¹H (Figure 62) correspondant aux protons α(■) et β(●) (Figure 62e) des pyridiles de **AA5**, sont, décalés comme attendu vers les champs forts. La RMN DOSY indique la formation d'une seule espèce discrète en solution. Le rayon hydrodynamique r_H calculé à partir de l'équation de Stokes-Einstein¹⁰ (pour $D = 2,51 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est de 16 Å et est cohérent avec la formation d'une cage tridimensionnelle.

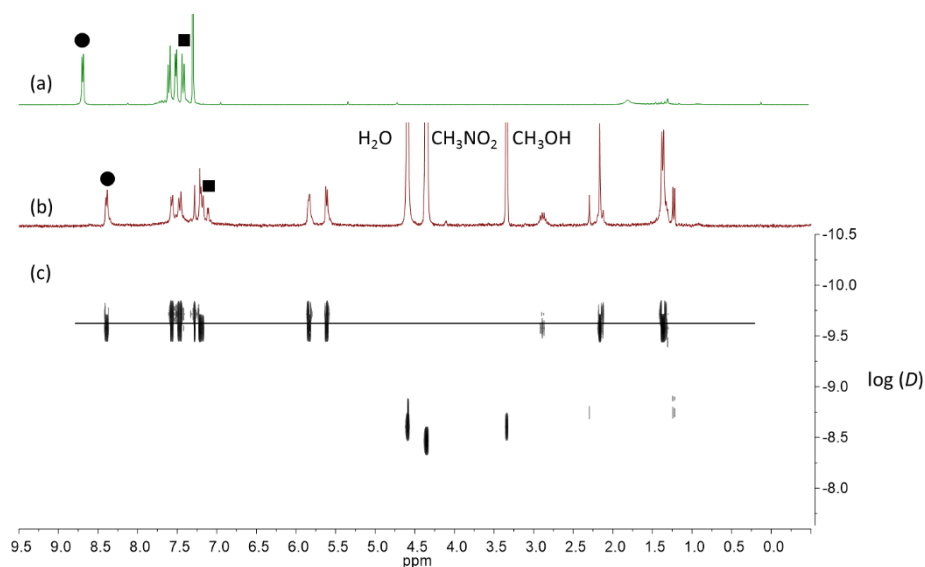


Figure 62 : (a) RMN ^1H de $\text{TTF}(\text{PhPy})_4$ (CDCl_3) ; (b) RMN ^1H de AA5 issu de la réaction entre $\text{TTF}(\text{PhPy})_4$ et Ru3 ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_3\text{NO}_2$) ; (c) RMN DOSY de AA5 ($\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_3\text{NO}_2$).

Des analyses de spectrométrie de masse ESI-FTICR ont été menées en collaboration avec les Drs Frédéric Aubriet et Vincent Carré de l'Université de Lorraine. Ces analyses ont montré que la structure adoptait une stœchiométrie de type M_8L_2 (deux ligands et quatre complexes dinucléaires de ruthénium) avec la présence des ions caractéristiques $[(\text{TTF}(\text{PhPy})_4)_2(\text{Ru3})_4, 5\text{TfO}]^{3+}$ ($m/z = 1671,4093$) et $[(\text{TTF}(\text{PhPy})_4)_2(\text{Ru3})_4, 4\text{TfO}]^{4+}$ ($m/z = 1216,3185$) (Figure 63a) et une bonne corrélation entre les massifs isotopiques expérimentaux et théoriques (Figure 63b et c).

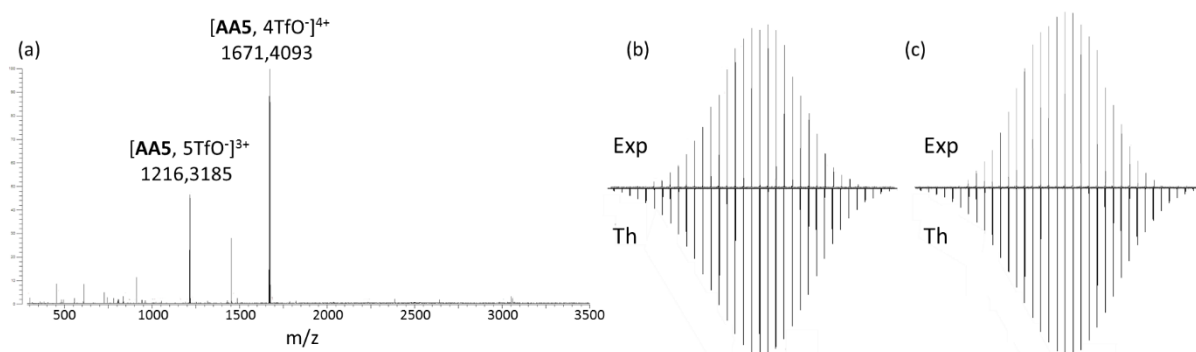


Figure 63 : (a) Spectre de masse FTICR de AA5 correspondant à une stœchiométrie M_8L_2 ; Corrélation entre les massifs isotopiques expérimentaux et théoriques de (b) $[\text{AA5}, 5\text{TfO}]^{3+}$ et (c) $[\text{AA5}, 4\text{TfO}]^{4+}$.

Des calculs d'optimisation géométrique MM+ ont été effectués (Figure 64). Le rayon hydrodynamique déterminé à l'aide des analyses de RMN DOSY (16 Å) corrèle parfaitement avec la mesure de la grande diagonale de la cage AA5 (33 Å). Par ailleurs, l'angle relevé entre deux pyridines adjacentes est de 53° (Figure 64a) contre $84,7^\circ$ pour le ligand de départ, ce qui traduit une structure géométriquement plus contrainte. Enfin, selon ce calcul, la distance la plus courte entre les deux unités TTF se faisant face est de 3,6 Å (Figure 64b), valeur beaucoup plus faible que la distance Ru-Ru (8,4 Å). Une telle valeur, à considérer avec précaution compte-tenu du niveau de calcul utilisé, illustre à la fois la flexibilité de ce système allongé et semble indiquer par ailleurs que les deux unités TTF sont en interaction, cette distance étant de l'ordre de deux fois le rayon de van der Waals de l'atome de Soufre.²⁸

²⁸ A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.

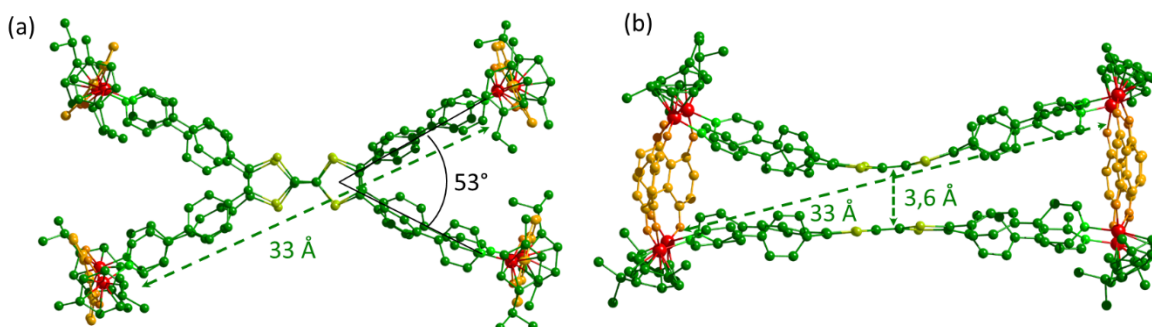


Figure 64 : Structure de **AA5** optimisée par MM+ ; (a) vue perpendiculaire au plan TTF ; (b) vue latérale (dans le plan du TTF).

Les propriétés électrochimiques de **AA5** ont été étudiées mais donnent lieu à des signatures électrochimiques complexes et non reproductibles traduisant possiblement l'existence d'interactions intramoléculaires entre unités TTF à l'état oxydé. Cette unité est en effet connue pour pouvoir générer des espèces dimériques de type $[(\text{TTF})_2]^{\bullet+}$ et $[(\text{TTF})^{\bullet+}]_2$ après oxydation à l'état cation radical dans le cas d'espèces poly-TTF.^{29,30} Il est donc probable, compte tenu des distances calculées entre plans TTF dans **AA5** (Figure II.14) que de telles interactions s'établissent.

I.3.3. Autres assemblages à partir de **TTF(PhPy)₄**

L'aptitude de **TTF(PhPy)₄** à s'auto-assembler a été testée avec différents complexes métalliques. Ainsi, ce ligand a été engagé dans des réactions avec des complexes plans carrés de Pd(II) ou de Pt(II) [stœchiométrie introduite (L_1) : (complexe métallique)₂] (Figure 65). Malgré de nombreuses tentatives, aucune de ces réactions n'a convergé vers la formation d'une espèce discrète.

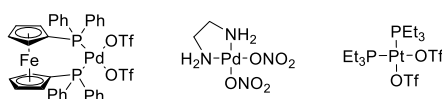


Figure 65 : Structure des complexes de Pd(II) et Pt(II) utilisé pour la synthèse d'auto-assemblage de type boîte moléculaire.

D'autres essais ont été réalisés en utilisant un co-ligand. La réaction s'effectue alors en mélangeant les précurseurs dans des proportions 2 / 4 / 8 : **TTF(PhPy)₄** / co-ligand / complexe Pd(II) ou Pt(II). Les co-ligands utilisés sont des molécules linéaires bis-chélatantes (Figure 66a). L'objectif est alors d'atteindre des structures auto-assemblées hybrides, telles que schématisées en Figure 66.

²⁹ D.-W. Zhang, J. Tian, L. Chen, L. Zhang, Z.-T. Li, *Chem. Asian J.* **2015**, 10, 56-68.

³⁰ W.-K. Wang, Y.-Y. Chen, H. Wang, D.-W. Zhang, Y. Liu, Z.-T. Li, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 1039-1044.

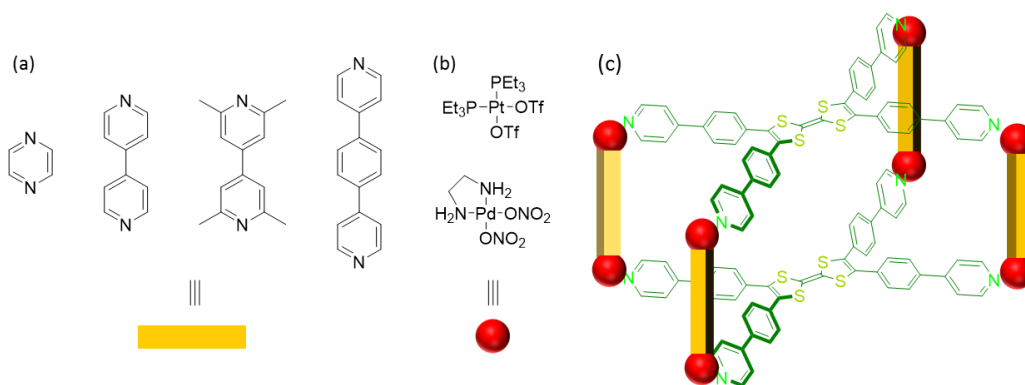


Figure 66 : (a) Structures des co-ligands ; (b) structures des complexes Pt(II) et Pd(II) et (c) structure des auto-assemblages attendus.

Malgré de nombreuses tentatives et combinaisons utilisées, aucune espèce auto-assemblée de type prisme n'a été obtenue. Seuls des auto-assemblages bidimensionnels n'impliquant que les co-ligands ont été identifiés par RMN ^1H .

Le ligand **TTF(PhPy)₄**, version « allongée » de **TTF(4-Py)₄**, présente donc une aptitude à générer un auto-assemblage discret avec le complexe arène diruthénium **Ru3**. Cependant, ce ligand s'avère moins prolifique que **TTF(4-Py)₄** pour la préparation de cages avec des complexes de Pd(II) ou Pt(II). Cette moins bonne aptitude est potentiellement due à sa plus grande taille qui s'accompagne d'une flexibilité accrue, paramètre moins favorable à l'obtention de structures discrètes.

II. Synthèses et caractérisations de ligands et cages dérivés du « tétrathiafulvalène étendu » (exTTF)

Le motif exTTF possède des propriétés électronique et géométrique singulières qui en font un candidat intéressant pour la construction d'auto-assemblages discrets. Cette approche a été initiée lors de la thèse de Sébastien Bivaud,³ notamment basée sur le développement de cages construites à partir du ligand **exTTF(4-Py)₄** (cf. Chap. I, § III.4), projet auquel j'ai également contribué lors de mon stage de Master 2.³¹

II.1. Cas du ligand **exTTF(4-Py)₄**³²

Le ligand **exTTF(4-Py)₄** a notamment permis de préparer des cages de type M_4L_2 , dont **AA6** par auto-assemblage avec un complexe Pd(*dppf*)(OTf)₂ (cf. Chap. I, § III.4).

Un objectif de mon travail de thèse a été d'évaluer la capacité de ce ligand **exTTF(4-Py)₄** à générer de nouveaux édifices auto-assemblés présentant des cavités plus grandes pour permettre la complexation d'invités volumineux comme les fullerènes C_{60} ou C_{70} . Afin d'accéder à ces cages de plus grandes tailles, la stratégie était d'utiliser des complexes métalliques décorés par des ligands ancillaires moins encombrants tel que l'éthylène diamine (*en*). Alors que la réaction entre le ligand **exTTF(4-Py)₄** et le complexe de Pd(*dppf*)(OTf)₂ fournit un assemblage de type M_4L_2 **AA6** (cf. Chap. I, § III.4),⁶ la réaction avec un complexe moins encombré [Pd(*en*)(OTf)₂], conduit en 30 minutes dans le DMSO à 40°C, à une espèce unique **AA7** isolée avec 92% de rendement par précipitation à l'acétate d'éthyle (Schéma 24).

³¹ V. Croué, *Rapport de stage de master 2*, Université d'Angers, **2012**.

³² S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, M. Allain, F. Pop, M. Sallé, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 11, 966-971.

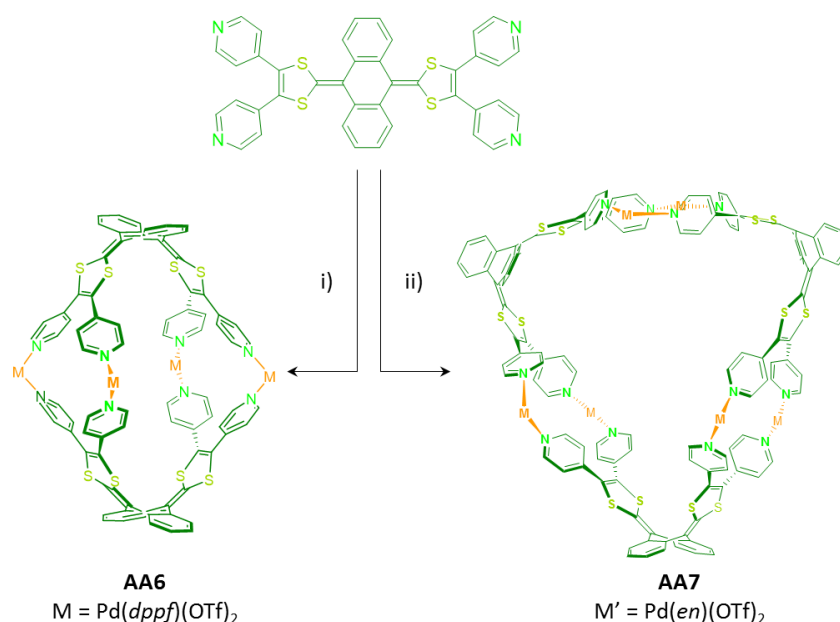


Schéma 24 : Formation des auto-assemblages **AA6** et **AA7** ; i) Pd(dppf)(OTf)₂, CH₃NO₂, 5 min, 95% ; ii) Pd(en)(OTf)₂, DMSO, 30 min, 92%.

Les déplacements chimiques en RMN des protons H_α et H_β de la pyridine de **exTTF(4-Py)**₄ (Figure 67a) dans l'auto-assemblage **AA7** (Figure 67b) sont modifiés après coordination au métal. La RMN DOSY correspondante confirme la formation d'une seule espèce avec un coefficient de diffusion de $D = 6,35 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Figure 67c). Le rayon hydrodynamique r_H de **AA7** déterminé à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein¹⁰ est de 17 Å, ce qui témoigne de la formation d'une espèce plus grande que l'espèce M₄L₂ **AA6** (11 Å).

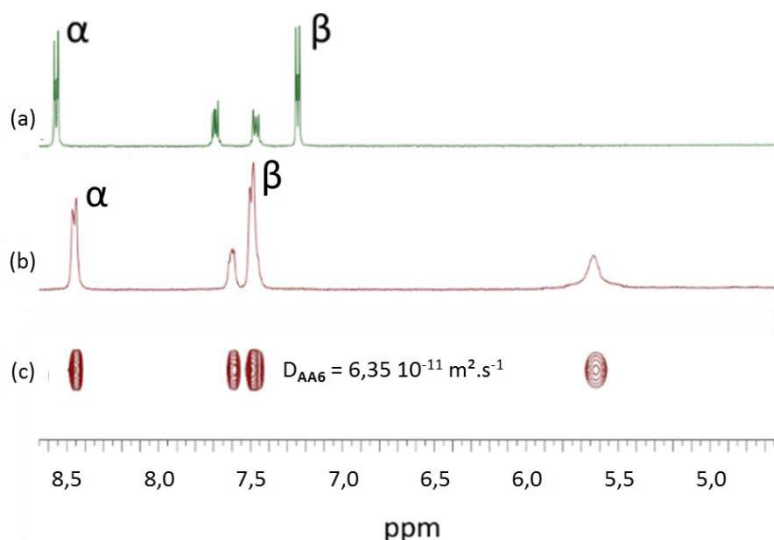


Figure 67 : RMN ¹H (a) de **exTTF(4-Py)**₄ et (b) de **AA7**. (c) RMN DOSY de **AA7**. α et β correspondent respectivement aux protons en α et en β de l'atome d'azote des unités pyridines.

Les analyses en spectrométrie de masse ESI-HRMS ont été effectuées dans l'acétone et sont en accord avec la formation d'un auto-assemblage de stœchiométrie M₆L₃ avec la présence des ions [M₆L₃, 10TfO⁻]²⁺ (m/z = 2278,3), [M₆L₃, 9TfO⁻]³⁺ (m/z = 1468,9), [M₆L₃, 8TfO⁻]⁴⁺ (m/z = 1064,4), [M₆L₃, 7TfO⁻]⁵⁺ (m/z = 821,8) (Figure 158 en Annexe 5 : Spectrométrie de masse). Des monocristaux de l'assemblage **AA7** ont été obtenus par diffusion lente d'acétate d'éthyle dans une solution de DMSO contenant **AA7**. L'analyse de cristaux par diffraction des rayons-X lors d'un séjour au synchrotron Soleil (Plateau de Saclay) a permis de confirmer la stœchiométrie M₆L₃ de **AA7** à l'état solide. Alors que l'angle formé par

la courbure du cœur exTTF dans l'auto-assemblage **AA6** atteint 56° (vs 86° pour le ligand **exTTF(4-Py)₄**) il n'est que de 70° pour **AA7** (Figure 68b,c). La contrainte géométrique imposée par la coordination au Pd(II) est donc plus importante dans le cas de **AA6** et la géométrie adoptée par la structure semble dictée par l'encombrement stérique provoqué par le complexe de Pd(*dppf*) et les interactions entre les groupements phényle et pyridine.

Cette étude montre qu'il est possible, par utilisation d'un même couple (ligand, Pd(II)) de contrôler la taille de la cavité générée en jouant simplement sur la nature du ligand ancillaire et de son encombrement.

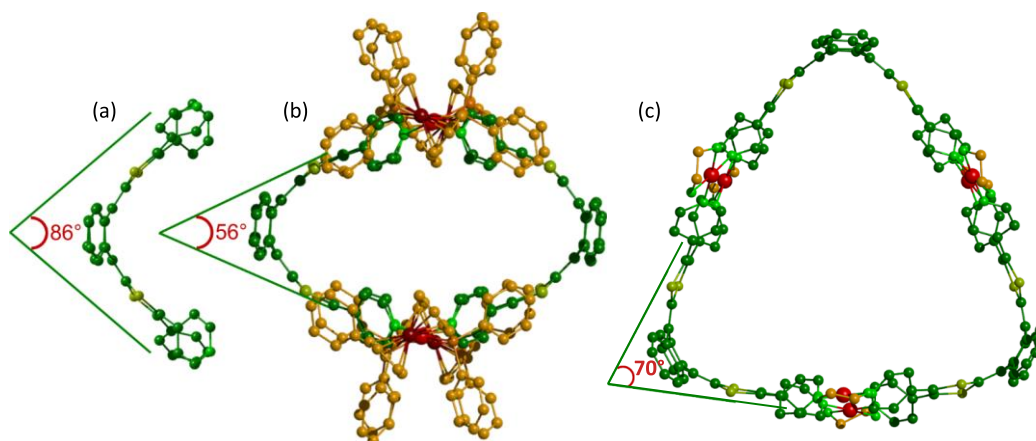


Figure 68 : Structures Rayons X de (a) **exTTF(4-Py)₄**, (b) **AA6**, (c) **AA7** (synchrotron).

La voltammétrie cyclique du composé **AA7** présente une seule vague d'oxydation irréversible correspondant à l'oxydation du ligand dans l'auto-assemblage ($E_{ox} = 0.57$ V vs. Fc/Fc⁺) (Figure 69). Logiquement, cette oxydation intervient après coordination au métal à un potentiel supérieur à celui du ligand **exTTF(4-Py)₄** ($E_{ox} = 0.26$ V) mais exactement au même potentiel que **AA6**, ce qui illustre le fait que la nature du ligand ancillaire sur le centre métallique n'a pas d'impact sur les propriétés électrochimiques de l'exTTF dans l'assemblage.

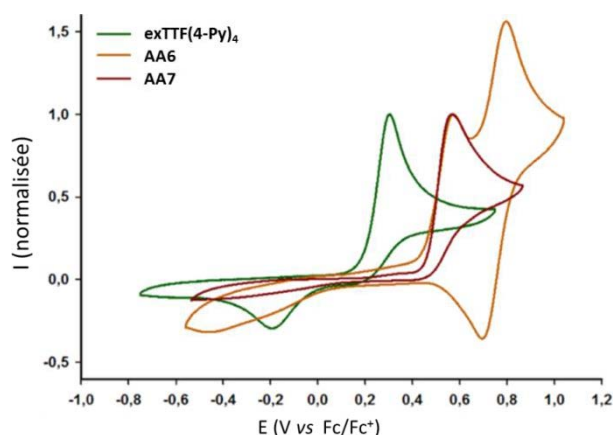


Figure 69 : Voltammogrammes cycliques de **exTTF(4-Py)₄** : CH₃CN/CH₂Cl₂ (v/v 50/50, C = 10⁻³ M, n-Bu₄NPF₆ (0.1 M)), 100 mV.s⁻¹, Pt), **AA6** et **AA7** : CH₃CN (C = 10⁻³ M, n-Bu₄NPF₆ (0.1 M)), 100 mV.s⁻¹, carbone vitreux) V. vs Fc/Fc⁺.

II.2. Cas de cages auto-assemblées à solubilité accrue

II.2.1. Synthèse du ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄**

La synthèse de cages solubles dans une plus large gamme de solvants permet d'envisager un meilleur contrôle de l'encapsulation des invités dans la cavité en évitant la compétition complexation/solvatation qui peut s'opérer dans certains cas. Suivant cet objectif, la synthèse d'un

nouveau ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** incorporant des chaînes à base poly(éthylène glycol) a été développé (Figure 70). Cette molécule possède un double avantage : outre la solubilité accrue apportée par les chaînes triéthylène glycol monométhyl éther (TEG), la présence des atomes d'oxygène sur le cœur anthraquinonique est susceptible d'augmenter le caractère donneur de la molécule par effet mésomère donneur.

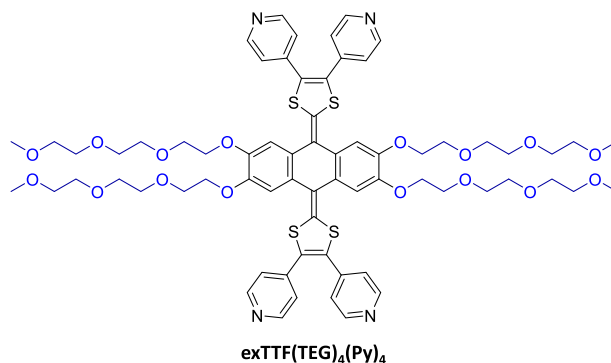


Figure 70 : Structure du ligand cible **exTTF(TEG)₄(Py)₄** comportant quatre chaînes TEG.

Ce ligand est préparé en trois étapes à partir de l'intermédiaire clé tétrahydroxyanthraquinone **4**, dont la synthèse est décrite.^{33,34} Elle est réalisée à partir de deux produits commerciaux, le vétratole et le propanaldéhyde. Ces derniers réagissent dans l'acide sulfurique concentré pour fournir l'anthracène **2**.³⁵ L'oxydation de ce dernier avec du dichromate de potassium permet ensuite de former le cœur anthraquinone **3** dont les groupements méthoxy sont alors déprotégés dans de l'acide bromhydrique concentré à reflux pour fournir la tétrahydroxyanthraquinone intermédiaire (rendement global de 28 % à partir du vétratole). Les groupements hydroxyles de **4** sont alors

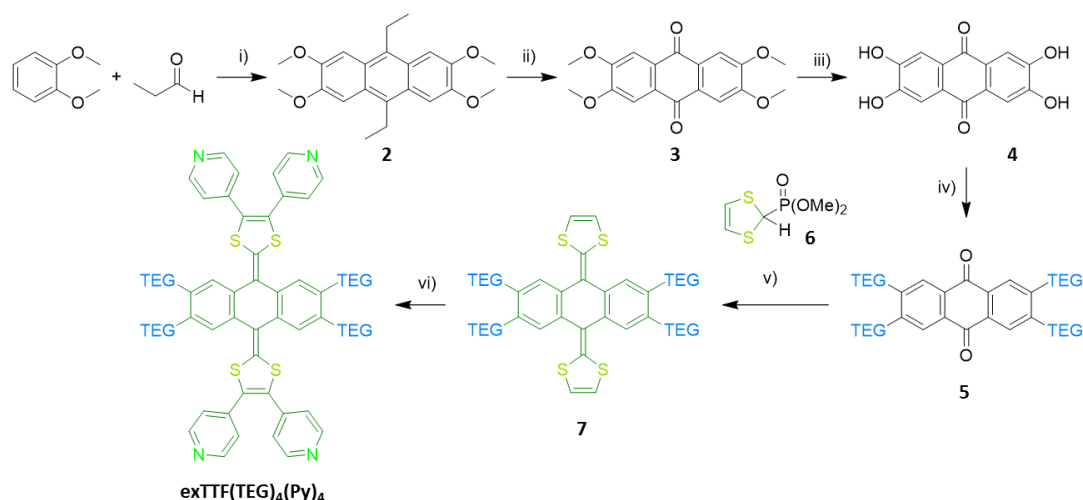


Schéma 25 : Synthèse du ligand **exTTF(TEG)₄**; i) H_2SO_4 , CHCl_3 , 25°C, 4h, 40% ; ii) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, AcOH , 90°, 2 h, 71% ; iii) HBr , 150°C, 72h ; iv) TsTEG , K_2CO_3 , TBAB , MIBK , 120°C, une nuit, 63% ; v) $n\text{-BuLi}$, THF , -78°C, 2h puis 25°C, une nuit, 95% ; vi) 4-iodopyridine (5 éq.), Cs_2CO_3 (10 éq.), tétrafluoroborate de tri-tert-butylphosphonium (0,75 éq.) et acétate de palladium(II) (0,25 éq.), dioxane, reflux, 72h, 95%.

³³ T. S. Balaban, A. Eichhöfer, M. J. Krische, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **2006**, 89, 333-351.

³⁴ P. Boldt, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1270-1280.

³⁵ A. Müller, M. Raltschewa, M. Papp, *Chem. Ber.* **1942**, 75, 692-703.

fonctionnalisés avec les chaînes TEG³⁶ pour conduire à la tétra(TEG)anthraquinone **5** avec un rendement de 63 %. L'étape suivante consiste à former le cœur **exTTF** par une réaction d'oléfination de HWE (Horner-Wadsworth-Emmons) avec le phosphonate **6** dont la synthèse est par ailleurs décrite^{37,38,39} pour former le composé **7** avec un rendement de 95%. La dernière étape est une tétraarylation directe par activation C–H qui permet d'obtenir le ligand cible **exTTF(TEG)₄(Py)₄** avec un rendement quasi quantitatif.

Ce ligand a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et spectrométrie de masse haute résolution. Le composé **exTTF(TEG)₄(Py)₄** étant une huile très visqueuse à température ambiante, une stratégie permettant l'obtention de monocristaux a été mise en place afin de déterminer sa structure à l'état solide. Les chaînes TEG sont connues pour complexer des cations alcalins,⁴⁰ complexation susceptible d'en limiter la liberté conformationnelle. Ainsi, des cristaux de **exTTF(TEG)₄(Py)₄** ont été obtenus en présence de 50 équivalents de KOTf dans une solution d'acétonitrile, par diffusion lente de vapeur de diisopropyl éther. Leur analyse par diffraction des rayons-X a permis d'obtenir une structure faisant apparaître trois molécules indépendantes dans la maille, chacune complexant deux (ou trois le cas échéant) ions K⁺ dans leurs sites podants (Figure 71).

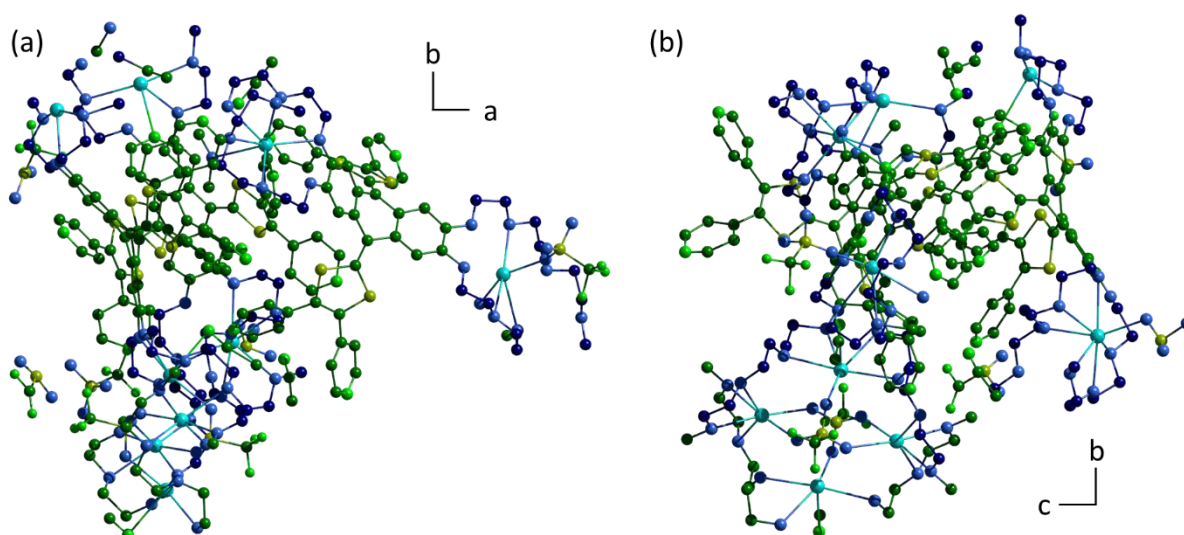


Figure 71 : Structure rayons X du complexe (KOTf)₆·(exTTF(TEG)₄(Py)₄)₃ ; (a) vue selon l'axe c ; (b) vue selon l'axe a. Les anions TfO⁻ isolés ne sont pas représentés.

Ces trois molécules présentent chacune des angles de courbures différents entre les plans moyens définis par les cycles 1,3-dithioles (Figure 72). Ces angles, compris entre 67,5 et 105,5 ° (Figure 72a), démontre la capacité du motif **exTTF** à adapter sa géométrie aux contraintes stériques ou électroniques qui lui sont imposées. Il est à noter que l'une des molécule présente un angle de courbure très proche de celui observé pour le ligand **exTTF(4-Py)₄** (86°).

³⁶ M. C. Hersmis, A. J. H. Spiering, R. J. M. Waterval, J. Meuldijk, J. A. J. M. Vekemans, L. A. Hulshof, *Org. Process Res. Dev.* **2001**, 5, 54-60.

³⁷ K.-y. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2674-2683.

³⁸ A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis* **1991**, 1991, 26-28.

³⁹ A. J. Moore, M. R. Bryce, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1373-1376.

⁴⁰ Gokel, G. W. and Murillo, O. 'Podands', in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol and F. Vögtle (eds), Pergamon: Oxford, 1996, vol. 1, 1-33.

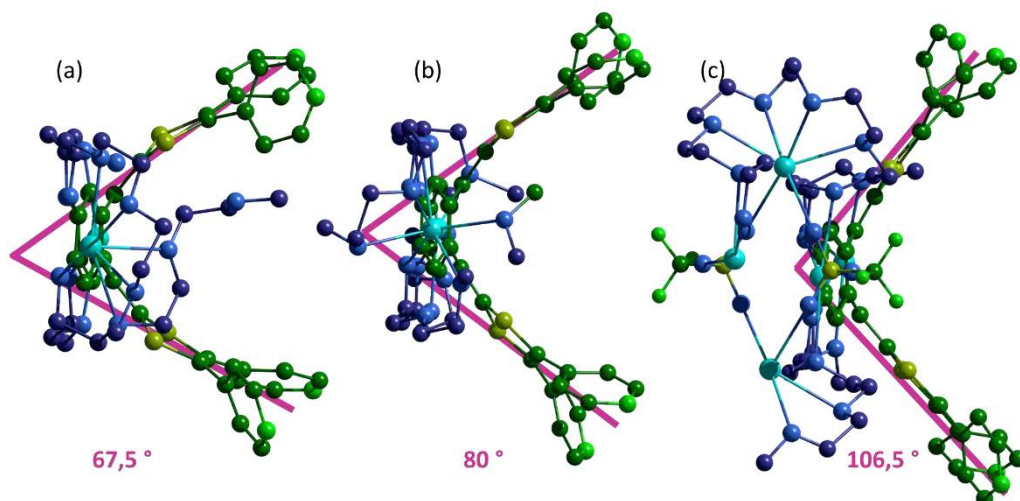


Figure 72 : Structure rayons X des trois molécules indépendantes extraites du complexe $(\text{KOTf})_6 \cdot (\text{exTTF}(\text{TEG})_4(\text{Py})_4)$

La voltammétrie cyclique du ligand $\text{exTTF}(\text{TEG})_4(\text{Py})_4$ montre le comportement caractéristique de l'unité exTTF (oxydation à deux fois un électron), avec une vague d'oxydation pseudo réversible induisant un retard en réduction ($E_{\text{ox}} = 0,05 \text{ V}$ et $E_{\text{red}} = -0,20 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+). Il est par ailleurs notable qu'en comparaison du ligand $\text{exTTF}(\text{4-Py})_4$ ($E_{\text{ox}} = 0,30 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+), le pouvoir donneur- π de $\text{exTTF}(\text{TEG})_4(\text{Py})_4$ est significativement accru. Ce décalage de 250 mV vers des potentiels plus faibles est attribué à la présence des quatre oxygènes à la périphérie de l'anthraquinone, qui contribuent à renforcer la densité électronique par effet mésomère donneur.

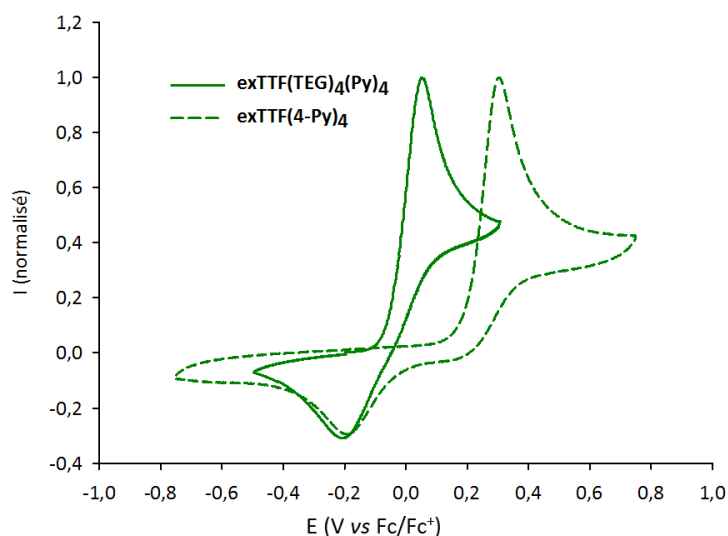


Figure 73 : Voltammogrammes cycliques de $\text{exTTF}(\text{TEG})_4(\text{Py})_4$ (CH_3CN) et de $\text{exTTF}(\text{4-Py})_4$ ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, 1/1) ; $C = 1 \text{ mM}$, ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M)), $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, carbone vitreux, V vs. Fc/Fc^+ .

Une fois le ligand $\text{exTTF}(\text{4-Py})_4$ caractérisé, des réactions d'auto-assemblages avec différents complexes plan carrés de $\text{Pd}(\text{II})$ et $\text{Pt}(\text{II})$ ont été réalisées.

II.2.2. Assemblage avec le complexe $M(\text{dppf})(\text{OTf})_2$ ($M = \text{Pt}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II})$)

Le ligand $\text{exTTF}(\text{TEG})_4(\text{Py})_4$ est soluble dans une large gamme de solvants (chloroforme, dichlorométhane, méthanol, nitrométhane, acétonitrile, acétate d'éthyle, acétone, tétrahydrofurane, dioxane, diméthylsulfoxyde, eau, ...), contrairement à $\text{exTTF}(\text{4-Py})_4$ qui est soluble principalement dans

les solvants chlorés comme le chloroforme ou le dichlorométhane. Cette aptitude a été mise à profit pour la préparation de cages auto-assemblées dans différents milieux.

Afin de s'assurer que l'encombrement lié à la présence des chaînes TEG autour du cœur exTTF n'entrave pas le processus d'auto-assemblage, les premiers essais ont été réalisés avec les complexes $M(dppf)(OTf)_2$ ($M = Pt(II), Pd(II)$), ceux-là même qui ont permis la formation de l'espèce M_2L_4 **AA6**. Les réactions d'auto-assemblages entre le ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** et les complexes $M(dppf)(OTf)_2$ ont été réalisées dans le nitrométhane ($M = Pt(II)$, $T = 50^\circ C$) ou dans l'acétonitrile ($M = Pd(II)$, $T =$ température ambiante). Les réactions ont été suivies par RMN 1H et ^{31}P (Figure 144 et Figure 146 en Annexe 4 : RMN). La formation d'un seul produit a été observée dans les deux cas (Schéma 26). La RMN DOSY confirme la formation dans chaque cas d'une espèce unique dont les coefficients de diffusion ont été évalués à $D = 2,5 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$ ($Pt(II)$, CD_3NO_2) et à $D = 4,9 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$ ($Pd(II)$, CD_3CN) (Figure 145 et Figure 147 en Annexe 4 : RMN), correspondant respectivement à des rayons hydrodynamiques (r_H) de 14 Å et 13 Å calculés à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein.¹⁰ Ce rayon coïncide raisonnablement avec la formation d'un auto-assemblage de type M_4L_2 par analogie au rayon observé pour **AA6** (11 Å).

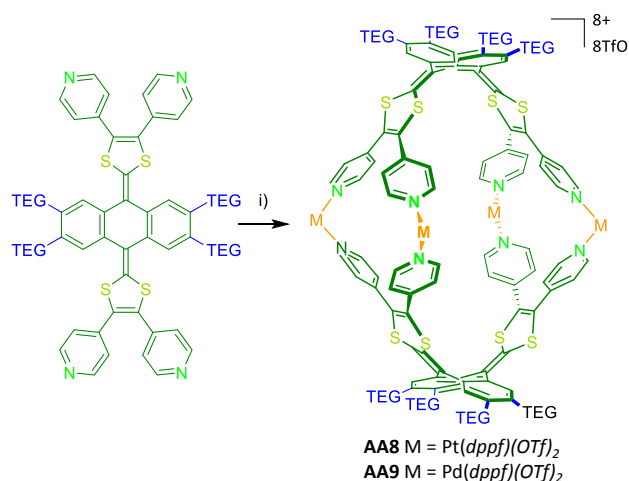


Schéma 26 : Réaction d'auto-assemblage conduisant à **AA8** et **AA9** ; i) $M(dppf)(OTf)_2$; $M = Pt(II)$, CD_3NO_2 , $50^\circ C$, une nuit ; $M = Pd(II)$, CD_3CN , RT, 5 min.

Pour s'assurer de la stœchiométrie de l'assemblage formé, des analyses par spectrométrie de masse ESI-MS haute résolution ont été réalisées. Ces analyses confirment la formation d'auto-assemblages de type M_4L_2 avec la présence des ions $[M_4L_2^{8+}, 3TfO^-]^{5+}$ ($m/z = 1224,0024$), $[M_4L_2^{8+}, 4TfO^-]^{4+}$ ($m/z = 1567,2432$), $[M_4L_2^{8+}, 5TfO^-]^{3+}$ ($m/z = 2139,3082$) correspondant à l'assemblage **AA8** ($M = Pt(II)$) et $[M_4L_2^{8+}, 3TfO^-]^{5+}$ ($m/z = 1153,1543$), $[M_4L_2^{8+}, 4TfO^-]^{4+}$ ($m/z = 1478,6805$), $[M_4L_2^{8+}, 5TfO^-]^{3+}$ ($m/z = 2021,2264$) correspondant à **AA9** ($M = Pd(II)$). De plus, les amas isotopiques expérimentaux corrélaient parfaitement avec les amas théoriques (Figure 159 et Figure 160 en Annexe 5 : Spectrométrie de masse).

Malgré la présence des chaînes TEG flexibles, des cristaux des deux assemblages ont été obtenus. Néanmoins, seule la structure de **AA9** (Figure 74) a été déterminée par diffraction des rayons-X au synchrotron Soleil, les cristaux de **AA8**, trop fragiles, s'étant dégradés au cours de l'analyse.

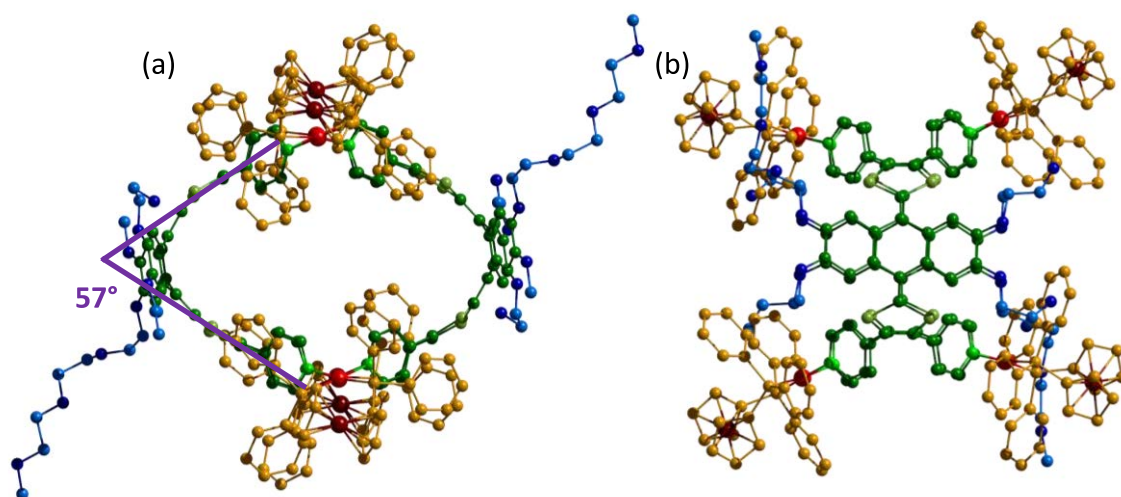


Figure 74 : Structure rayons X de **AA9** (synchrotron).

La structure de **AA9** est similaire à celle de **AA6**. L'angle de courbure entre les deux cycles 1,3-dithioles d'un même ligand, imposé par la stœchiométrie M_4L_2 est analogue (57° pour **AA9** et 56° pour **AA6**) ainsi que la taille et forme de la cavité ($15,5 \times 11,4 \text{ \AA}$).

Le voltammogramme cyclique de **AA9**, enregistré dans l'acétonitrile, présente comme attendu une vague d'oxydation ($E_{ox}^1 = 0,49 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) correspondant au motif exTTF décalée vers des potentiels positifs par rapport au ligand de départ ($\Delta E_{ox} = +460 \text{ mV}$) (Figure 75). La deuxième oxydation ($E_{ox}^2 = 0,81 \text{ V}$) est réversible et correspond à l'oxydation simultanée des quatre unités ferrocène auxiliaires. Il est intéressant de noter que la réduction correspondant au retour de vague du ligand est visible ($E_{red} = -0,32 \text{ V}$) ce qui n'était pas le cas pour **AA6**. En comparaison avec la cage **AA6**, le processus d'oxydation du motif exTTF de la cage **AA9** s'opère à un potentiel plus faible, ce qui est dû à l'enrichissement électronique apporté par les oxygènes du ligand.

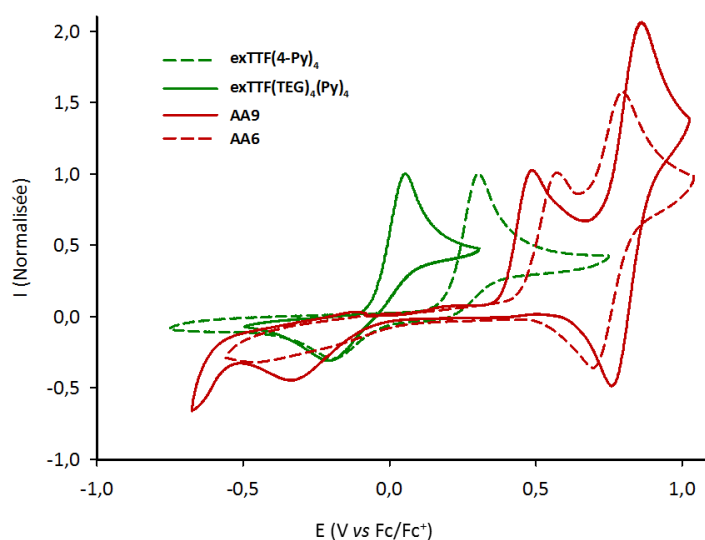


Figure 75 : Voltammogrammes cycliques de **exTTF(TEG)₄(Py)₄** (CH_3CN , $C = 1 \text{ mM}$), **exTTF(4-Py)₄** (CH_3CN/CH_2Cl_2 , $C = 1 \text{ mM}$), **AA9** et **AA6** (CH_3CN , $C = 0,5 \text{ mM}$) : $n-Bu_4NPF_6$ ($0,1 \text{ M}$)), 100 mV.s^{-1} , carbone vitreux, V vs Fc/Fc^+ .

Les études menées sur la cage **AA9** montrent une bonne stabilité du système par voltammétrie cyclique.

Sur la base de ces résultats, plusieurs stratégies ont été mises en place pour moduler les propriétés de complexation de la cage. Elles s'appuient sur un changement du ligand ancillaire du complexe métallique ou encore sur l'utilisation d'un complexe métallique donnant accès à des auto-assemblages neutres.

II.2.3. Assemblages avec le complexe $Pd(en)X_2$ ($X = NO_3^-$, TfO^-)

Un des objectifs lié à l'utilisation du ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** est la synthèse de cages auto-assemblées solubles dans des mélanges de solvants protiques, voire dans l'eau. Cette propriété est en effet susceptible de favoriser la complexation de molécules aromatiques peu polaires ou apolaires. La réaction d'auto-assemblage de complexes de type $Pd(en)X_2$ ($X = NO_3^-$, TfO^-) avec des ligands appropriés permet l'accès à des cages solubles dans l'eau, comme l'a notamment décrit le groupe de M. Fujita.^{41,42,43}

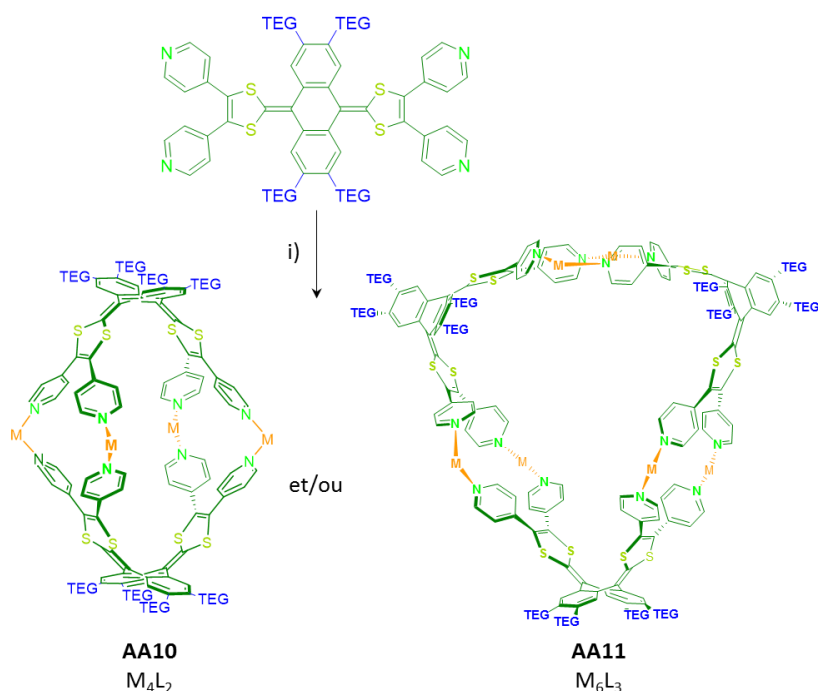


Schéma 27 : Réaction d'auto-assemblage entre le ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** et les complexes $Pd(en)X_2$ ($X = NO_3^-$, TfO^-) ; i) DMSO ou MeOH ou H_2O/CH_3CN ou H_2O/CH_3OH , 50°C, 1h.

Dans un premier temps, des expériences ont été réalisées dans l'eau, mais n'ont pas conduit à la formation de composés solubles. D'autres solvants ou mélanges de solvants deutérés polaires ont alors été testés.

Les études menées dans ces différents solvants ou mélanges de solvants (méthanol, DMSO, eau-acétonitrile ou eau-méthanol en proportions variées) aboutissent invariablement à l'observation des deux espèces auto-assemblées **AA10** et **AA11** (Schéma 28), comme illustré dans la Figure 76.

⁴¹ M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 369-378.

⁴² M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **1995**, 378, 469-471.

⁴³ M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5645-5647.

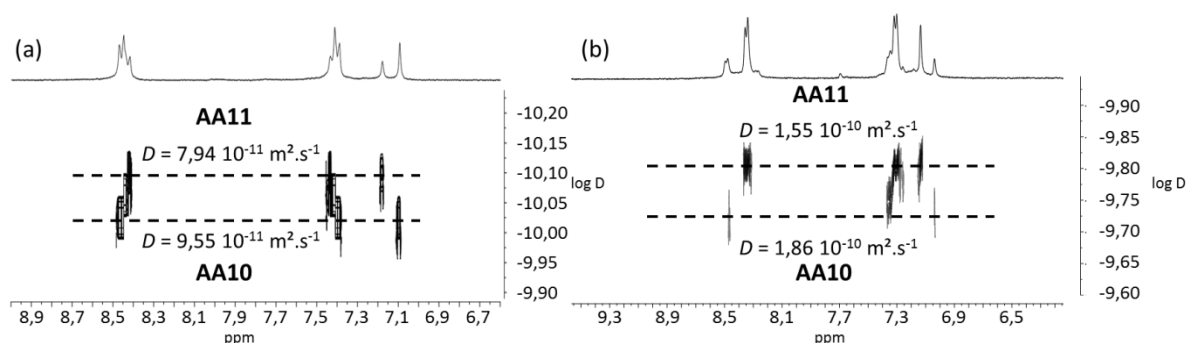


Figure 76 : RMN DOSY des assemblages formés dans (a) $\text{CD}_3\text{OD}/\text{D}_2\text{O}$ 1 : 1 et (b) $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ 1 : 1 ; δ (ppm, abscisse) vs. $\log D$ (ordonnée).

Ainsi, contrairement aux études menées sur la cage **AA7** (cf. § II.1), nous n'avons pu orienter spécifiquement la réaction vers la formation d'un assemblage de type M_6L_3 (**AA11**) par réaction du ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** avec le complexe $\text{Pd}(\text{en})(\text{NO}_3)_2$.

II.2.4. Auto-assemblage avec un complexe neutre

Le contrôle du relargage d'un invité par un récepteur nécessite de disposer au préalable d'un complexe hôte-invité stable. La synthèse d'auto-assemblages neutres constitue ainsi une approche intéressante, puisqu'elle permet de s'affranchir à la fois de la présence des charges et des contre ions qui peuvent encombrer la cavité.

La majeure partie des récepteurs auto-assemblés décrits dans la littérature résultent de la réaction entre un complexe métallique cationique et un donneur polypyridyle. Les édifices ainsi formés sont donc le plus souvent chargés positivement,⁴⁴ la cavité résultante pouvant alors être encombrée par des contre-anions, potentiellement gênants pour la complexation de molécules invitées. En outre, ces charges positives peuvent être également préjudiciables pour la complexation d'espèces appauvries en électrons. Les assemblages neutres sont donc *a priori* plus adaptés pour la complexation de molécules neutres. Enfin d'un point de vue synthétique, des polygones ou cages neutres peuvent en principe être purifiés ou séparés par chromatographie, ce qui peut dans certains cas constituer un atout.

Quelques exemples d'édifices auto-assemblés neutres existent.^{45,46,47,48,49} Ils peuvent en principe être obtenus par réaction entre un complexe métallique et un donneur anionique (cf. exemple Schéma 29) ou entre un complexe métallique neutre et un donneur neutre (cf. exemple Figure 77). Ainsi, plusieurs édifices neutres ont été construits par réaction entre des complexes de $\text{Pd}(\text{II})$ et de $\text{Pt}(\text{II})$ avec des ligands carboxylates. C'est le cas par exemple des rectangles **2.5-2.9** (Schéma 29) décrits par l'équipe de P. J. Stang, obtenus par la réaction entre l'accepteur 1,8-bis[*trans*- $\text{Pt}(\text{PET}_3)_2(\text{NO}_3)_2$]anthracène et des ligands dicarboxylates.^{45,46}

⁴⁴ Des cages anioniques existent aussi : cf. Chap. I § II.2.1.

⁴⁵ N. Das, P. S. Mukherjee, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13950-13951.

⁴⁶ P. S. Mukherjee, N. Das, Y. K. Kryschenko, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2464-2473.

⁴⁷ P. H. Dinolfo, M. E. Williams, C. L. Stern, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12989-13001.

⁴⁸ A. G. Olive, K. Parkan, C. Givélet, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20108-20111.

⁴⁹ L. J. Marshall, J. de Mendoza, *Org. Lett.* **2013**, 15, 1548-1551.

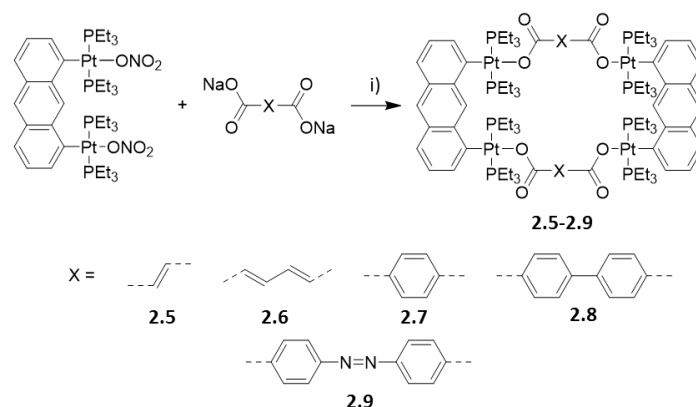


Schéma 29 : Synthèse des auto-assemblages neutres **2.5-2.9** : i) acétone, H₂O, TA.^{45,46}

Hupp *et Coll.* ont décrit la synthèse des cages neutres **2.10-2.15**, construites à partir d'un complexe 2,2'-bisbenzimidazolate rhénium (I) neutre et de ligands linéaires bipyridiniques.⁴⁷

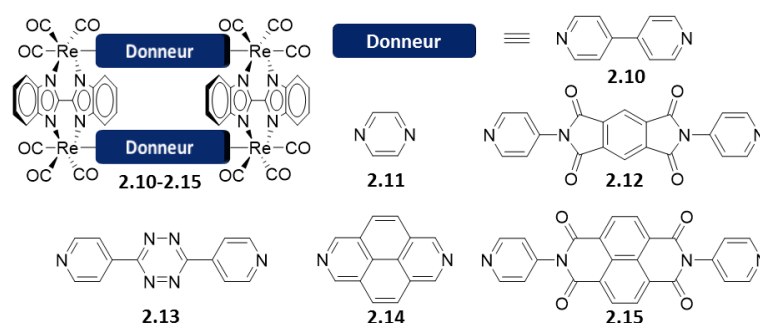


Figure 77 : Auto-assemblages **2.10-2.15** neutres à base de complexe dinucléaires de rhénium.⁴⁷

Notons également, l'approche élégante développée par J. Michl *et Coll.*,⁴⁸ qui s'appuie sur une stratégie en deux temps (Schéma 30). La synthèse des carrés templates **2.18** ($n = 0-2$) a été réalisée à partir de complexes dinucléaires de Pt(II) et de ligands linéaires bispyridiniques. En jouant sur le caractère labile de la liaison de coordination, les ligands sont dans une deuxième phase substitués par le 4,4'-diéthynyl-1,1'-biphényle **2.19** pour former une liaison covalente Pt-C et *in fine* un carré robuste **2.20**.

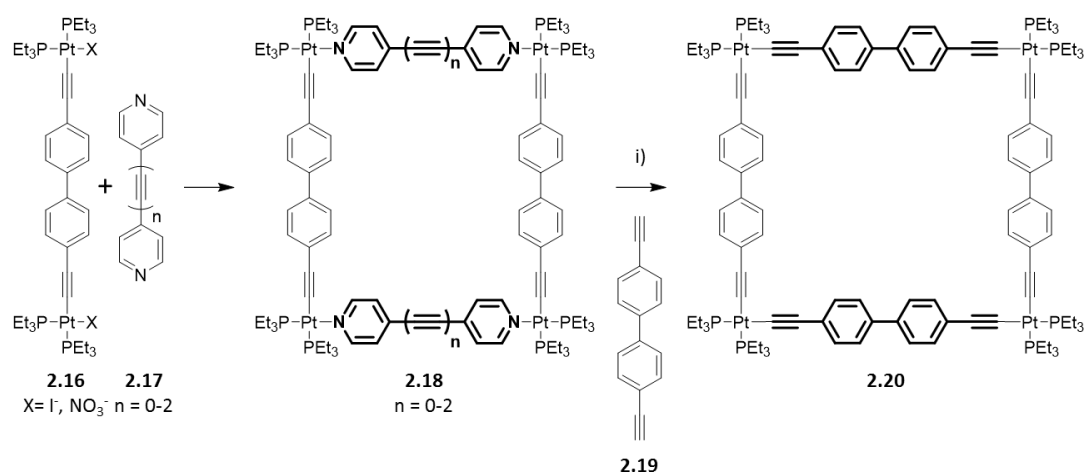


Schéma 30 : Stabilisation covalente : synthèse des « templates » **2.18** et du carré **2.20** : i) CuI, Et₂NH.⁴⁸

A notre connaissance, seuls deux exemples d'édifices neutres construits par auto-assemblage d'un centre métallique Pd et d'un ligand à base pyridine ont été décrits ce jour.^{49,50} Le travail de Mendoza *et Coll.*⁴⁹ (Schéma 31) décrit deux macrocycles auto-assemblés neutres construits à partir d'un ligand **2.21** lui-même auto-assemblé à partir de liaisons hydrogènes. L'auto-assemblage de ce ligand avec le complexe Pd(II) neutre **8** conduit à un équilibre entre deux auto-assemblages en solution, un carré **2.22** et un triangle **2.23**. Ce phénomène est fréquemment observé, en particulier lorsque le ligand est

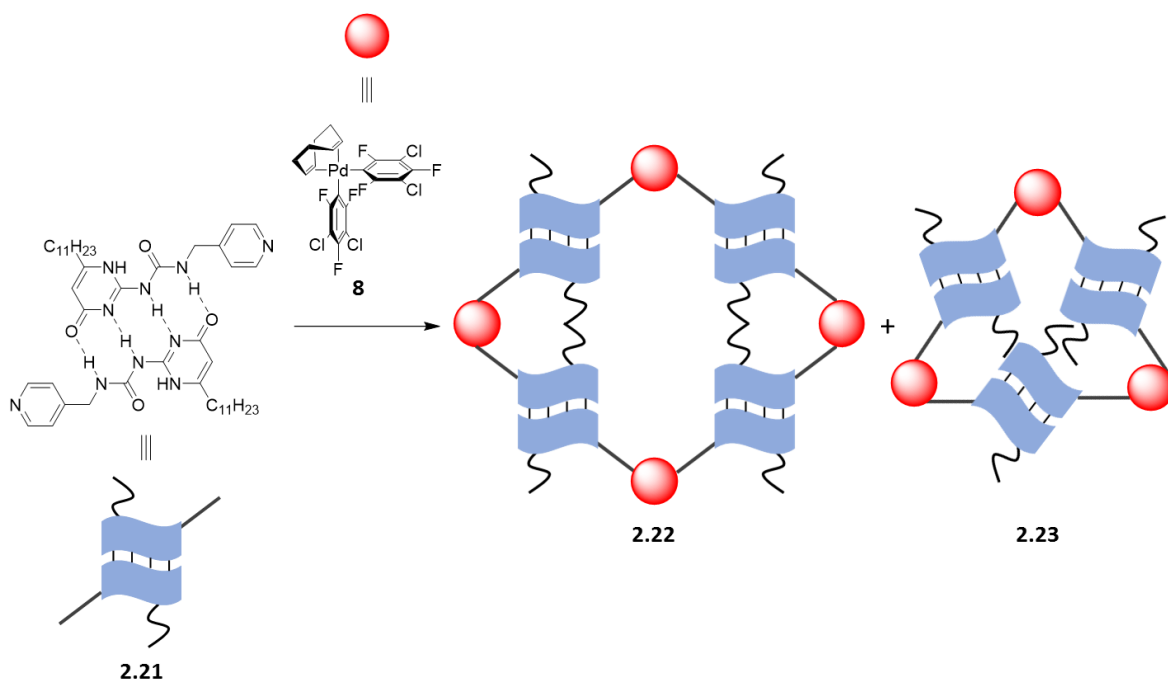


Schéma 31 : Auto-assemblage à partir d'un complexe de Pd(II) cis-bloqué neutre et d'un ligand bispyridinique formé à partir de liaisons hydrogènes.⁴⁹

⁵⁰ T. Brasey, R. Scopelliti, K. Severin, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 160-162.

2.22 et un triangle **2.23**. Ce phénomène est fréquemment observé, en particulier lorsque le ligand est long et/ou flexible (cf. Chap. I. § II.1.2.1).^{51,52,53,54}

L'utilisation de ce complexe **8** pour la préparation d'édifices neutres est potentiellement intéressante dans le cadre de ce projet de thèse car, appliquée à nos systèmes, elle pourrait permettre une comparaison directe des propriétés d'encapsulation d'édifices de géométries identiques, construits à partir des mêmes ligands, variant uniquement par leur état de charge (l'un étant neutre l'autre chargé). Une telle étude constituerait sans doute une opportunité unique d'étudier l'effet de charge portée par une cavité.

Ce complexe **8** a été auto-assemblé avec le ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄**, dans le chloroforme et le dichlorométhane (Schéma 32). La réaction a été suivie par RMN ¹H et ¹⁹F et a montré la formation simultanée de deux espèces discrètes **AA12** et **AA13**.

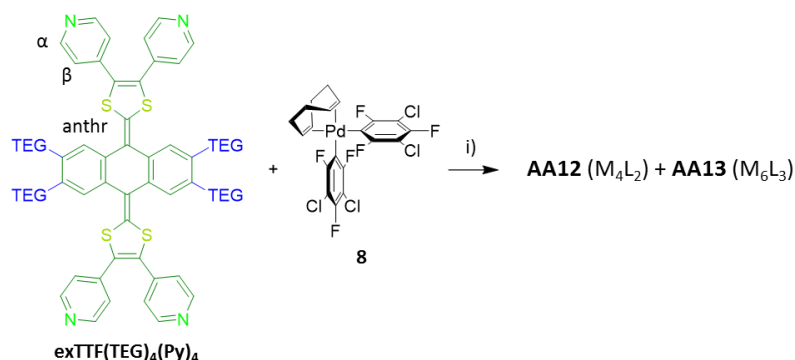


Schéma 32 : Synthèse des assemblages **AA12** et **AA13** ; i) dichlorométhane ou chloroforme, TA, une nuit.

Une RMN DOSY a été effectuée dans le chloroforme deutéré afin de déterminer le coefficient de diffusion des deux espèces (Figure 78). Les r_H déduits de cette analyse sont de 10 Å (**AA12**) et 12 Å (**AA13**). Ces valeurs sont proches de celles observées pour les auto-assemblages décrits précédemment ce qui semble indiquer que ces espèces sont respectivement de type M_4L_2 et M_6L_3 .

⁵¹ S. Goeb, S. Bivaud, P. I. Dron, J. Y. Balandier, M. Chas, M. Salle, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3106-3108.

⁵² K. Uehara, K. Kasai, N. Mizuno, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2008-2015.

⁵³ M. Ferrer, A. Pedrosa, L. Rodríguez, O. Rossell, M. Vilaseca, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9438-9449.

⁵⁴ M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535-1536.

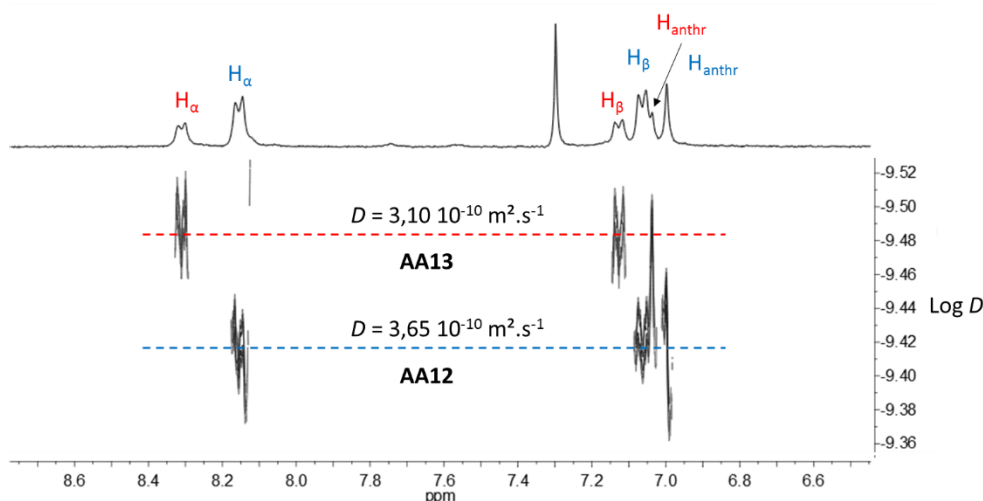


Figure 78 : RMN DOSY (CDCl_3) du mélange des deux assemblages **AA12** et **AA13**.

Ce mélange de composés a alors été étudié par spectrométrie de masse. L'analyse de molécules organométalliques neutres de masse molaire aussi élevée ne donne que rarement accès à la masse des édifices. Les analyses en spectrométrie de masse MALDI se sont avérées inefficaces, seule la masse correspondant au ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** ayant été identifiée à $m/z = 1338$. L'analyse ESI-FTICR a conduit au même résultat. En revanche, il a été possible de tirer parti de la présence des chaînes TEG latérales pour identifier les espèces analysées. En effet, ces dernières sont connues pour complexer des cations. Afin d'apporter une charge aux édifices et donc faciliter leur analyse, un excès de KOTf a été ajouté aux solutions étudiées. Ces analyses ont permis de mettre en évidence plusieurs ions permettant de confirmer les géométries M_4L_2 et M_6L_3 des structures **AA12** et **AA13** (Figure 79). Dans le cas de **AA12**, les ions $[\text{AA12}, \text{TfO}^-, 4\text{K}^+]^{3+}$ ($m/z = 1668,9513$) et $[\text{AA12}, \text{TfO}^-, 4\text{K}^+, \text{C}_8\text{H}_{12}]^{3+}$ ($m/z = 1704,6212$) ont été identifiés. Il est intéressant de noter que les quatre sites de complexations des ions K^+ sont comblés (deux sites par ligand). Par ailleurs, un équivalent de cyclooctadiène encapsulé dans la cavité de **AA12** a pu être identifié ($m/z = 1704,62$).⁵⁵ Pour **AA13** les ions $[\text{AA13}, \text{TfO}^-, 5\text{K}^+]^{4+}$ ($m/z = 1848,6751$), $[\text{AA13}, 2\text{TfO}^-, 6\text{K}^+]^{4+}$ ($m/z = 1895,9272$) et $[\text{AA13}, 3\text{TfO}^-, 7\text{K}^+]^{4+}$ ($m/z = 1942,8808$) ont été identifiés. D'autres amas isotopiques sont non attribués mais correspondent probablement des ions fragments de **AA13** et de **AA12**.

⁵⁵ A noter que l'analyse FTICR a été menée *in situ* sur des échantillons préparés sur place, expliquant la présence de cyclooctadiène. Si les assemblages sont isolés (précipitation/évaporation), le cyclooctadiène est éliminé.

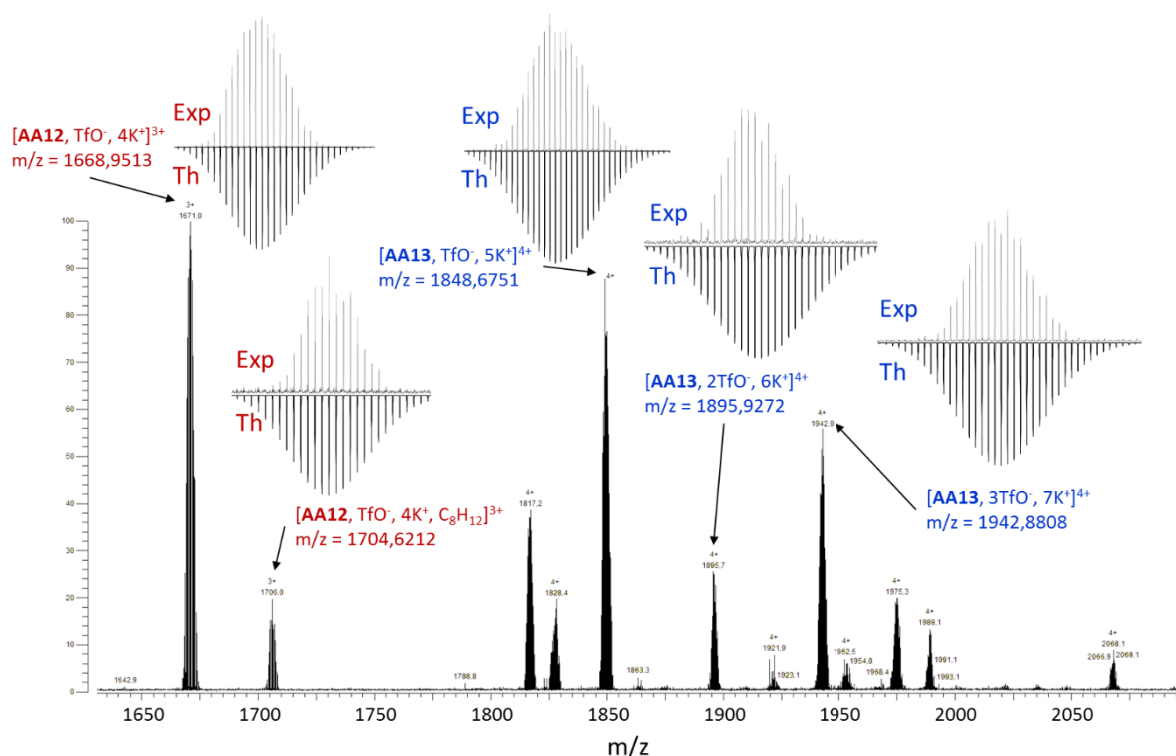


Figure 79 : Spectre de masse ESI-FTICR de **AA12** et **AA13** ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 5/2) en présence d'un excès de KOTf et les amas isotopiques théoriques et expérimentaux correspondants.

Des cristallisations du mélange des deux cages **AA12** et **AA13** ont été réalisées avec différents solvants. Des cristaux ont été obtenus dans les mélanges chloroforme/diisopropyléthér, chloroforme/méthyl-*tert*-butyléthér ou encore chloroforme/acétone. L'analyse des monocristaux a été réalisée par diffraction des rayons-X au synchrotron Soleil. Seul l'édifice **AA12** a été caractérisé, aucun des cristaux obtenus ne correspondant à la structure **AA13**. La structure de **AA12** (Figure 80) est proche de celle de son homologue octacationique **AA9** (Figure 74). Une nouvelle fois la contrainte géométrique opérée sur le ligand est importante avec un angle de courbure de 67° (57° pour **AA9**). La dimension de la cavité est de $15 \text{ \AA} \times 13,2 \text{ \AA}$ ($15,5 \times 11,4 \text{ \AA}$ pour **AA9**). Sur ces bases, il est donc maintenant possible d'envisager

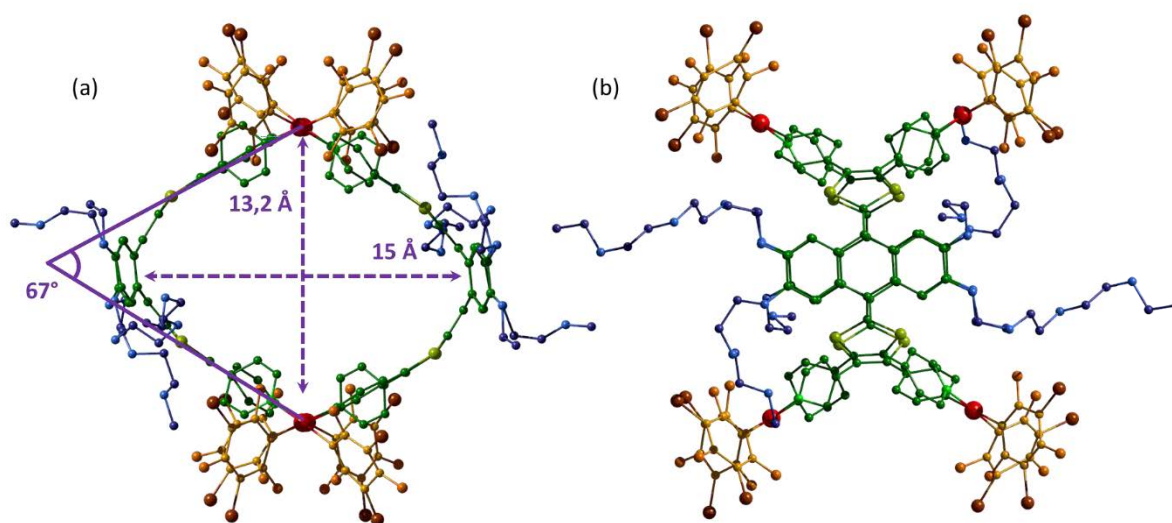


Figure 80 : Structure rayons-X de **AA12** (synchrotron) ; (a) vue transversale de la cavité ; (b) vue perpendiculaire au plan anthracène de exTTF.

une comparaison directe des propriétés d'encapsulation entre ces deux édifices analogues, l'un chargé octacationique (**AA9**), l'autre neutre (**AA12**).

Ces résultats très encourageants sur la synthèse d'édifices auto-assemblés électroactifs neutres constituent la base de départ de l'ANR JCJC BOMBER ([ANR-14-CE08-0001](#)) récemment initiée au laboratoire. Dans ce cadre, le Dr György Szalóki a été recruté en post-doctorat pour poursuivre ces travaux. De premiers résultats ont été obtenus et ont permis de démontrer qu'il était possible de réaliser la synthèse sélective des auto-assemblages **AA12** et **AA13** en modifiant le solvant de réaction. Ainsi, la réaction entre le ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** et le complexe de Pd(II) neutre **2.29** dans l'acétone, le benzène ou encore le toluène conduit à la formation d'un précipité correspondant à l'assemblage **AA12** (Figure 81c). La même réaction menée dans le DMSO entraîne quant à elle la formation sélective de l'assemblage **AA13** (Figure 81b).

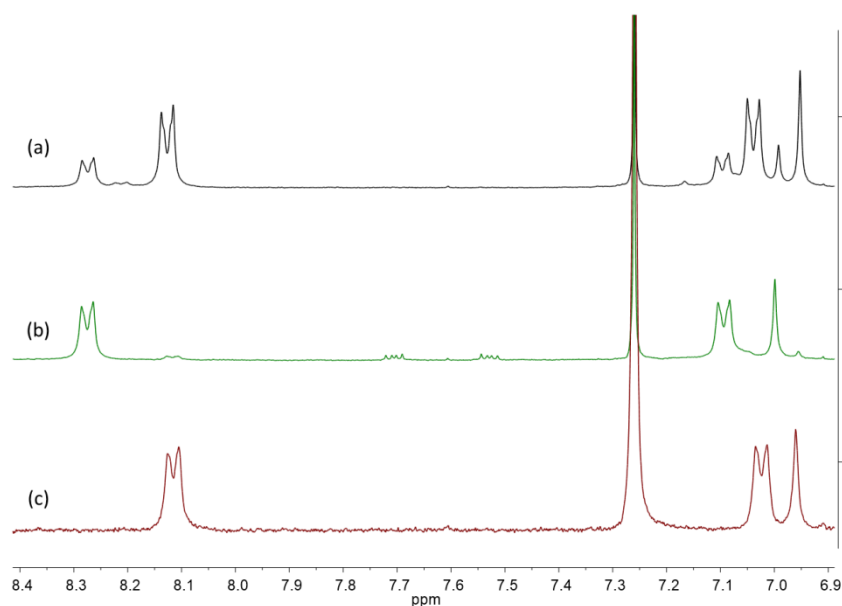


Figure 81 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3) : (a) du mélange **AA12** et **AA13** ; (b) de **AA13** (préparé dans le DMSO) et (c) **AA12** (préparé dans l'acétone).

Les analyses en spectrométrie de masse ESI-FTICR sont actuellement en cours afin de confirmer la stœchiométrie des structures obtenues. Ces premiers résultats sur la construction d'auto-assemblages neutres **AA12** et **AA13**, analogues structuraux des auto-assemblages polycationiques **AA6** (ou **AA9**) et **AA7** respectivement, vont permettre une comparaison de leurs propriétés de complexation. L'aptitude de ces cages neutres à complexer des invités neutres va également pouvoir être démontrée.

II.3. Cas d'un ligand géant de exTTF

II.3.1. Synthèse du ligand tétra(4-(4-pyridyl)phényl)exTTF **exTTF(PhPy)₄**

Il a été démontré au laboratoire que certaines cages auto-assemblées à partir de ligands exTTF sont propices à la complexation de molécules polyaromatiques planes comme le pérylène.⁶ Dans ce cadre, la synthèse de cages présentant une cavité plus grande, pour la complexation de motifs fullerènes C_{60} et C_{70} par exemple, nécessite l'utilisation d'un ligand plus étendu. Une solution consiste à incorporer un espaceur phényle entre les cycles 1,3-dithioles et les pyridines. La taille du rectangle défini par les atomes d'azote des pyridines passe alors de 6,8 x 13,3 Å (cas du ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄**) à 10,8 x 20,9 Å (cas du ligand **exTTF(PhPy)₄**) (Figure 82).

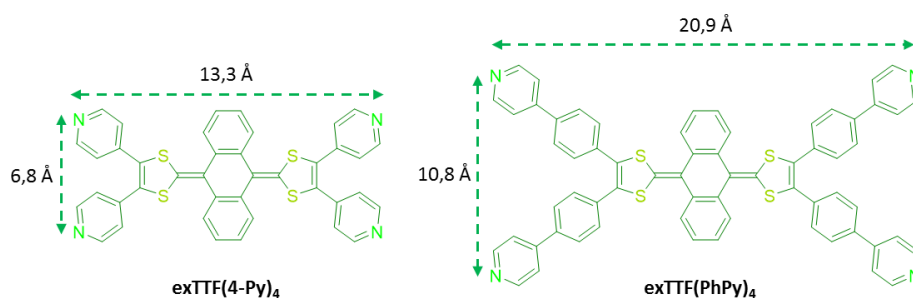


Figure 82 : Rectangles définis par les azotes de **exTTF(4-Py)₄** (mesuré à partir de la structure RX) et de **exTTF(PhPy)₄** (mesuré à partir de la modélisation géométrique MM+).

Le ligand **exTTF(PhPy)₄** a été synthétisé en une seule étape à partir de l'**exTTF** « nu ». La réaction pallado-catalysée par activation C-H entre ce dernier et la 4-(4-bromophényl)pyridine **2.5** a permis d'obtenir le ligand cible avec un rendement de 76 %.

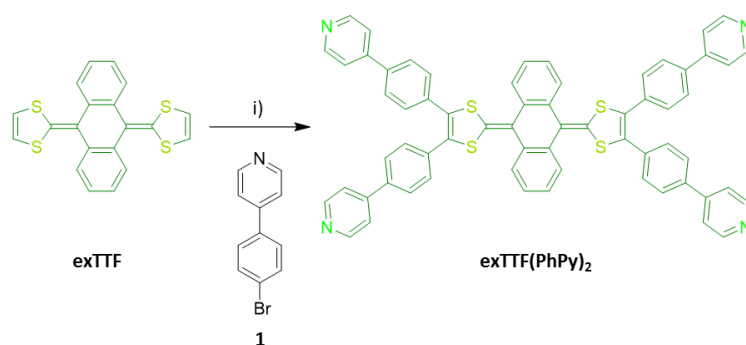


Schéma 33 : Synthèse de **exTTF(PhPy)₄** ; i) 4-(4-bromophényl)pyridine **1**, Pd(OAc)₂, Cs₂CO₃, t-Bu₃P·HBF₄, dioxane, reflux, Ar, 48h, 76 %.

Des cristaux du ligand **exTTF(PhPy)₄** ont été obtenus par évaporation lente d'un mélange dichlorométhane/méthanol mais leur qualité n'a pas permis de déterminer la structure du composé par diffraction des rayons-X.

Comme pour les ligands **TTF(4-Py)₄** et **TTF(PhPy)₄** (cf. § I.), il est intéressant de comparer les propriétés électrochimiques des ligands **exTTF(PhPy)₄** et **exTTF(4-Py)₄**. Les mesures électrochimiques du ligand **exTTF(PhPy)₄** ont été effectuées sur une électrode de carbone vitreux dans le dichlorométhane (Figure 83). Le voltammogramme est typique d'un dérivé exTTF avec une vague d'oxydation pseudo réversible ($E_{ox} = 0,11$ V vs. Fc/Fc⁺) avec un retour en réduction décalée ($E_{red} = -0,48$ V). La présence de l'espaceur phényle qui éloigne le noyau riche en électrons du groupement attracteur pyridine entraîne une diminution du potentiel d'oxydation de l'exTTF dans **exTTF(4-Py)₄** ($E_{ox} = 0,30$ V vs. Fc/Fc⁺).

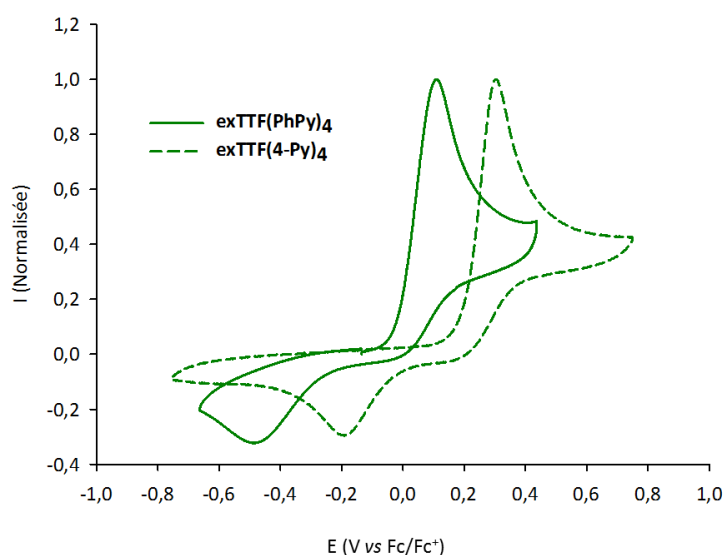


Figure 83 : Voltammogrammes cycliques de **exTTF(PhPy)₄** et **exTTF(4-Py)₄** : CH_2Cl_2 ($C = 0,5 \text{ mM}$, $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,1 \text{ M}$)), 100 mV.s^{-1} , carbone vitreux, vs Fc/Fc^+ .

II.3.2. Synthèse de la cage étendue **AA14**

Afin de favoriser la formation de l'espèce M_4L_2 , le ligand **exTTF(PhPy)₄** a été utilisé dans un processus d'auto-assemblage avec le complexe encombré $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$ dans le nitrométhane. Après une nuit à 50°C , les RMN ^1H et ^{31}P indiquent la formation d'une seule espèce **AA14** (Figure 148 en Annexe 4 : RMN). La RMN DOSY confirme la présence d'une seule espèce discrète dont le coefficient de diffusion est de $D = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (Figure 149 en Annexe 4 : RMN). Le r_H calculé¹⁰ est de 14 \AA ce qui semble cohérent avec la formation d'un assemblage discret de type M_4L_2 ou M_6L_3 .

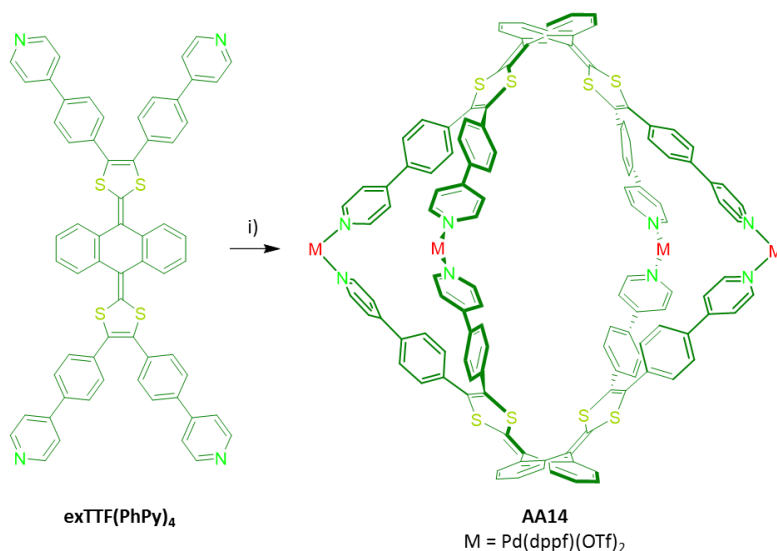


Schéma 34 : Synthèse de **AA14** ; i) $\text{M} = \text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$, nitrométhane, 50°C , nuit.

L'analyse par spectrométrie de masse ESI-MS a permis d'identifier les ions $[\text{AA14}, 5\text{TfO}]^{3+}$ ($m/z = 1791,7304$), $[\text{AA14}, 4\text{TfO}]^{4+}$ ($m/z = 1306,3162$) et $[\text{AA14}, 3\text{TfO}]^{5+}$ ($m/z = 1015,2655$) correspondant à l'assemblage M_4L_2 . Une bonne corrélation entre les amas isotopiques expérimentaux et les amas isotopiques théoriques a été observée (Figure 161 en Annexe 5 : Spectrométrie de masse).

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de vapeur de méthyl-*tert*-butyléther dans une solution de **AA14** dans le nitrométhane. L'analyse par diffraction des rayons-X (synchrotron) a permis

d'en déterminer la structure (Figure 84). L'auto-assemblage **AA14**, de type M_4L_2 possède une cavité de taille importante (19,4 Å x 19,8 Å). Ces valeurs montrent en outre que, contrairement aux formes ovoïdes des cavités des cages **AA6** et **AA9**, **AA14** présente une plus grande symétrie. L'angle de courbure des motifs exTTF est moins important (77°) que dans le cas de **AA6** (56°) et **AA9** (57°). La cage **AA14** est inscrite dans une sphère de rayon 17 Å, plus grand que le rayon déterminé par l'équation de Stokes-Einstein (14 Å) à l'aide des données extraites de la RMN DOSY.

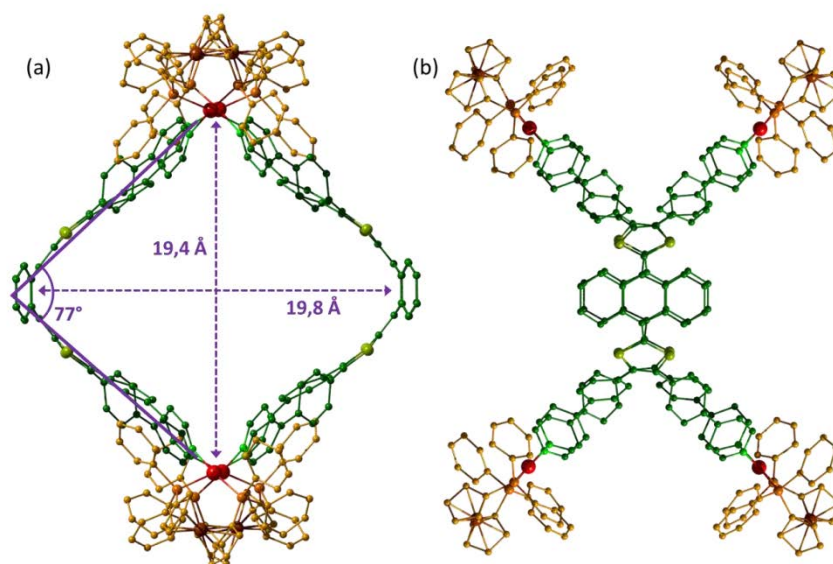


Figure 84 : Structure rayons-X (synchrotron) de **AA14**.

Les propriétés électrochimiques de **AA14** n'ont à ce jour pas été étudiées.

Le travail mené à partir du ligand géant **exTTF(PhPy)₄** a permis de mettre en évidence la formation de la cage **AA14** qui montre une cavité étendue en comparaison des autres systèmes décrits dans cette partie. Afin de moduler les propriétés de complexations des auto-assemblages riches en électrons, un autre type de système a été envisagé. Il se base sur des cages dont la stœchiométrie est M_2L_4 intégrant des ligands courbes (Figure 85).

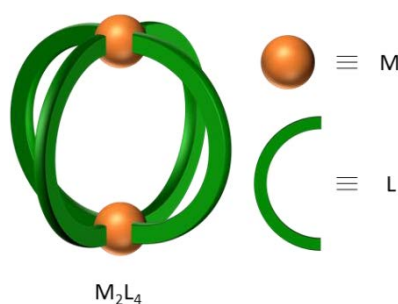


Figure 85 : Structure de type M_2L_4 .

III. Vers la synthèse de cages incorporant des ligands courbés

Des exemples récents de cages auto-assemblées de type M_2L_4 ($M = Pd(II)$) ont été décrits.⁵⁶ Les ligands synthétisés pour construire les assemblages sont alors dits en « forme de banane ». Une différence majeure avec les assemblages précédemment évoqués dans ce manuscrit, qui s'appuient sur des complexes plans carrés *cis*-bloqués, réside dans le fait que ces assemblages M_2L_4 utilisent des complexes métalliques pour lesquels tous les sites de coordination sont disponibles (Figure 86).

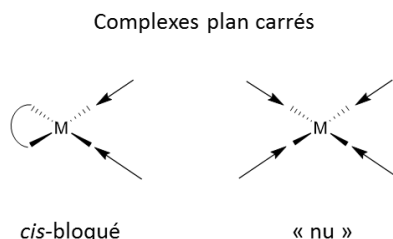


Figure 86 : Complexes plan carrés *cis*-bloqué et « nu ».

Ces cages M_2L_4 sont notamment propices à complexer des anions^{57,58,59} ou des composés neutres.^{60,61,62} Certains auteurs se sont également intéressés au relargage d'invité par désassemblage suite à l'ajout d'un ligand compétitif,⁶³ ou encore par irradiation UV⁶⁴ (cf. Chap. I, § II.3). Sur cette base, nous nous sommes fixés comme objectif la synthèse d'un dérivé électroactif **(3-Py)Fluo-DTF** de géométrie dite « banane », intégrant les motifs dithiafulvalène et fluorène (Schéma 35). Le caractère électroactif et riche en électrons est apporté par le cycle 1,3-dithiole (dithiafulvalène, DTF). Des dérivés fluorènes-DTF riches en électrons ont déjà été synthétisés et possèdent des propriétés électroniques intéressantes.^{65,66,67} Fonctionnaliser le fluorène en position-3 (Schéma 35) par des groupements éthyne-pyridine, permet l'accès à des ligands présentant un angle de courbure *a priori* propice à l'établissement d'auto-assemblages avec des complexes de Pd(II) « nus ».^{68,69,70}

⁵⁶ M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1848-1860.

⁵⁷ G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9973-9975.

⁵⁸ G. H. Clever, M. Shionoya, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11792-11796.

⁵⁹ G. H. Clever, S. Tashiro, M. Shionoya, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2009**, 48, 7010-7012.

⁶⁰ J. E. M. Lewis, A. B. S. Elliott, C. J. McAdam, K. C. Gordon, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2014**.

⁶¹ N. Kishi, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2014**, 53, 3604-3607.

⁶² N. Kishi, Z. Li, K. Yoza, M. Akita, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11438-11441.

⁶³ J. E. M. Lewis, E. L. Gavey, S. A. Cameron, J. D. Crowley, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 778-784.

⁶⁴ M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2013**, 52, 1319-1323.

⁶⁵ K. Pu, J. Mei, J. V. Jokerst, G. Hong, A. L. Antaris, N. Chattopadhyay, A. J. Shuhendler, T. Kurosawa, Y. Zhou, S. S. Gambhir, Z. Bao, J. Rao, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 5184-5190.

⁶⁶ H. Wang, J. Mei, P. Liu, K. Schmidt, G. Jiménez-Osés, S. Osuna, L. Fang, C. J. Tassone, A. P. Zoombelt, A. N. Sokolov, K. N. Houk, M. F. Toney, Z. Bao, *ACS Nano* **2013**, 7, 2659-2668.

⁶⁷ S. Amriou, C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, D. F. Perepichka, E. Ortí, R. Viruela, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3389-3400.

⁶⁸ R. Zhu, J. Lubben, B. Dittrich, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2796-2800.

⁶⁹ S. Shanmugaraju, V. Vajpayee, S. Lee, K.-W. Chi, P. J. Stang, P. S. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4817-4823.

⁷⁰ K. Suzuki, M. Tominaga, M. Kawano, M. Fujita, *Chem. Commun.* **2009**, 1638-1640.

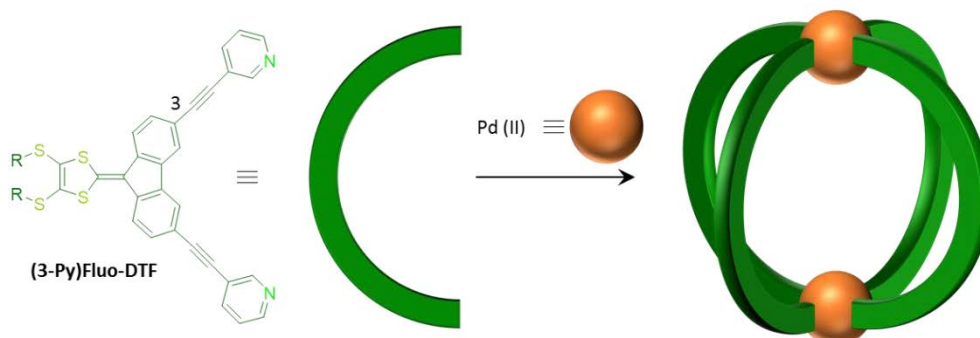


Schéma 35 : Ligand cible **(3-Py)Fluo-DTF** (R = chaîne alkyle) conçu pour générer un assemblage M_2L_4 en présence d'un complexe de $Pd(II)$.

Le dérivé 4-éthynylpyridine **(4-Py)Fluo-DTF**, isomère de **(3-Py)Fluo-DTF** s'avère également potentiellement intéressant pour la synthèse de cages plus volumineuses de type M_6L_{12} (Schéma 36). En effet, un exemple de la littérature fait état de la formation d'une cage cubique à partir d'un dérivé 3,6-bis(4-éthynylpyridine) du dibenzofurane **2.24** et d'un complexe de $Pd(NO_3)_2$ **2.25** (Schéma 36).⁷⁰

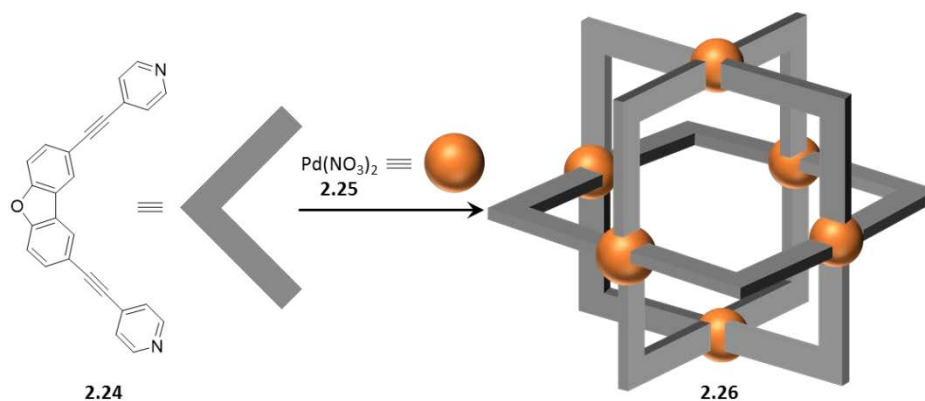


Schéma 36 : Cube auto-assemblé à partir d'un ligand 4-éthynylpyridine dibenzofurane et du complexe de $Pd(NO_3)_2$.⁷⁰

La synthèse des composés **3-** et **4-PyFluo-DTF** a été réalisée dans un premier temps en séries méthylsulfanyle (MeS-) et propyl-sulfanyle (PrS-) (Schéma 35). Malgré plusieurs tentatives, les dernières étapes ont conduit systématiquement à des produits insolubles. Pour faire face à ce problème, la synthèse d'un dérivé dont la solubilité est accrue par l'incorporation de chaînes plus longues (R = hexyl) au niveau du cycle 1,3-dithiole, a été réalisée.

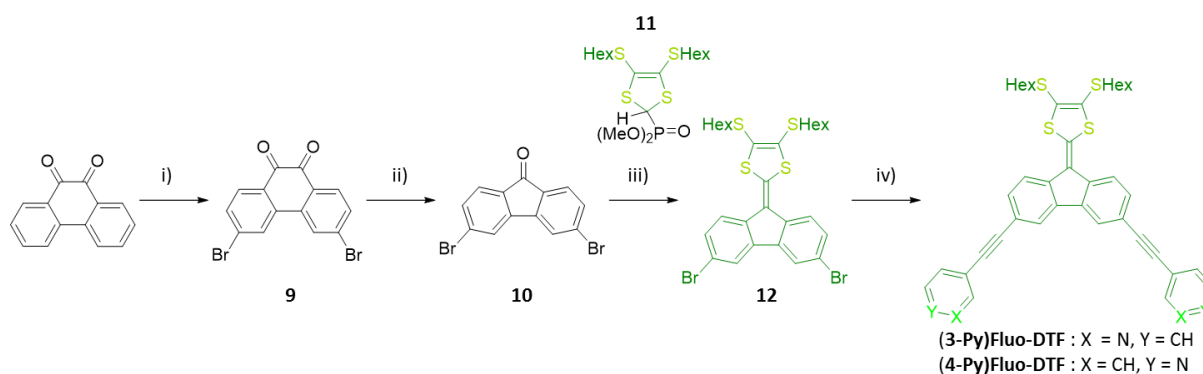


Schéma 37 : Synthèses des ligands **(3-Py)Fluo-DTF** et **(4-Py)Fluo-DTF** ; i) Br_2 , peroxyde de benzoyle, nitrobenzène, $120^\circ C$, 1h, 81 % ; ii) KOH, $KMnO_4$, $130^\circ C$, 1h, 60 % ; iii) bis(hexylsulfanyl)-1,3-dithiolephosphonate **11**, $n-BuLi$, THF, $-78^\circ C$, 1h, puis TA, 16h,

une nuit, 98 % ; iv) **(3-Py)Fluo-DTF** : 3-éthynylpyridine, $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$, $t\text{-Bu}_3\text{P}$, CuI , $i\text{-Pr}_2\text{N}$, TA, 70°C , 14h, 12 % ; **(4-Py)Fluo-DTF** : 4-éthynylpyridine, $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$, $t\text{-Bu}_3\text{P}$, CuI , $i\text{-Pr}_2\text{N}$, TA, 70°C , 14h, traces.

La première étape de synthèse est la bromation radicalaire de la phénanthrène-9,10-dione pour former la 3,6-dibromophénanthrène-9,10-dione **9** (Schéma 37),⁷¹ isolée par précipitation avec un rendement de 81 %. Ce composé est transformé en 3,6-dibromofluorénone **10** par oxydation, avec un rendement de 60 %. Le dérivé bis(hexyl-sulfanyl)-dithiafulvalène fluorénone **12** a été obtenu par une réaction de type HWE avec un bon rendement de 98 %. Les couplages de Sonogashira ont ensuite été réalisés. Malheureusement, pour cette dernière étape, des rendements faibles ont été obtenus, le composé **(3-Py)Fluo-DTF** étant obtenu avec 12 % de rendement et **(4-Py)Fluo-DTF** à l'état de traces. Des travaux sont encore en cours afin d'améliorer les rendements.

Des monocristaux de **(3-Py)Fluo-DTF** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de dichlorométhane et de méthanol. La résolution de la structure par diffraction des rayons-X montre une géométrie conforme à celle attendu, avec notamment un angle entre les deux axes des pyridines égal à $89,5^\circ$ (Figure 87), compatible avec la synthèse des auto-assemblages envisagés par utilisation de complexes de Pd(II).

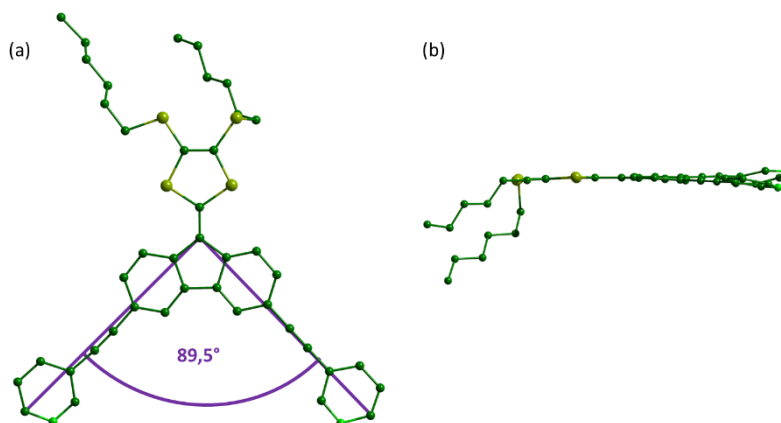


Figure 87 : Structure rayons-X de **(3-Py)Fluo-DTF** ; (a) vue perpendiculaire au plan du système- π ; (b) vue dans le plan. Pour plus de clarté, les hydrogènes sont omis.

Afin de valider les propriétés de donneur d'électrons du ligand **(3-Py)Fluo-DTF**, des études de voltammétrie cyclique ont été réalisées dans le dichlorométhane avec une électrode de carbone vitreux. Une vague d'oxydation irréversible est observée pour ce système ($E_{\text{ox}} = 0,54 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$). Il est cependant surprenant de ne pas observer de réversibilité, car des composés analogues dérivés de fluorènes présentent des caractéristiques électrochimiques réversibles.⁶⁷ Des études supplémentaires vont être menées afin de confirmer cette observation.

⁷¹ B. Kobin, L. Grubert, S. Blumstengel, F. Henneberger, S. Hecht, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4383-4390.

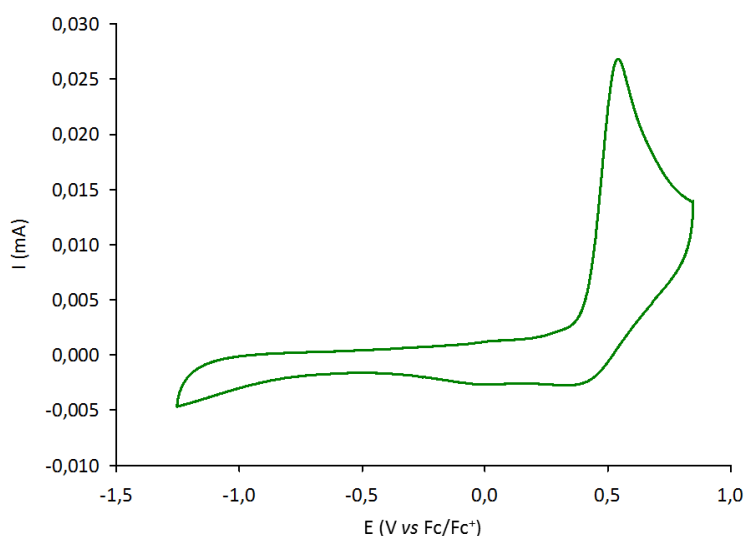


Figure 88 : Voltammogramme cyclique de **(3-Py)Fluo-DTF** : $C = 1,0 \text{ mM}$, CH_2Cl_2 , ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,1 \text{ M}$)), 100 mV.s^{-1} , carbone vitreux, vs. Fc/Fc^+ .

Pour des raisons de solubilité, les réactions d'auto-assemblage entre le ligand **(3-Py)Fluo-DTF** et le complexe de $\text{Pd}(\text{BF}_4)_2(\text{CH}_3\text{CN})_4$ ont été réalisés dans le DMSO-D_6 . Le mélange a été chauffé jusqu'à dissolution complète du ligand (10 min) pour fournir un composé unique. Dans l'auto-assemblage (Figure 89b), les signaux correspondant au ligand sont bien résolus, symétriques et sont déplacés par rapport au spectre d'origine (Figure 89a). En outre, le spectre DOSY confirme la formation d'une seule espèce auto-assemblée et le r_H calculé (14 \AA) est compatible avec la formation d'une espèce discrète. Des études plus approfondies en RMN bidimensionnelle sont encore nécessaires afin de caractériser totalement ligand et assemblage.

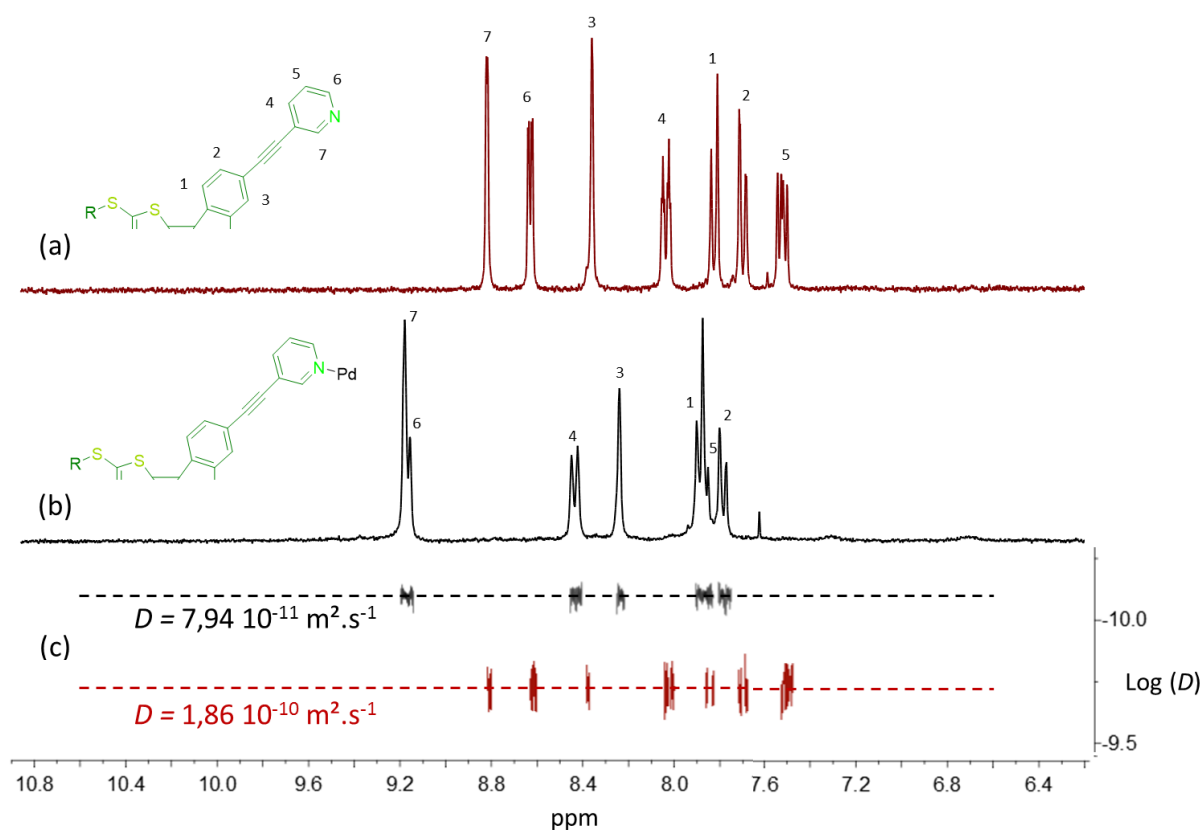


Figure 89 : Superposition des spectres RMN ^1H et DOSY zoomés sur la fenêtre des signaux aromatiques : (a) RMN ^1H de **(3-Py)Fluo-DTF** ; (b) RMN ^1H de la cage **AA15** ; (c) superposition des DOSY de **(3-Py)Fluo-DTF** ($D = 1,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et de l'assemblage ($D = 7,94 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) **AA15**.

L'optimisation géométrique de la structure de type M_2L_4 par calculs MM+ a été réalisée (Figure 90). Le rayon de la sphère interne est de 13,8 Å ce qui coïncide parfaitement avec la valeur de r_H extrait de l'analyse par RMN DOSY. Par ailleurs, la cavité formée entre les deux atomes de Pd(II) présente une hauteur de 13,3 Å, qui correspond à la distance $\text{N} \cdots \text{N}$ mesurée à partir de la structure RX de **(3-Py)Fluo-DTF** (13,0 Å).

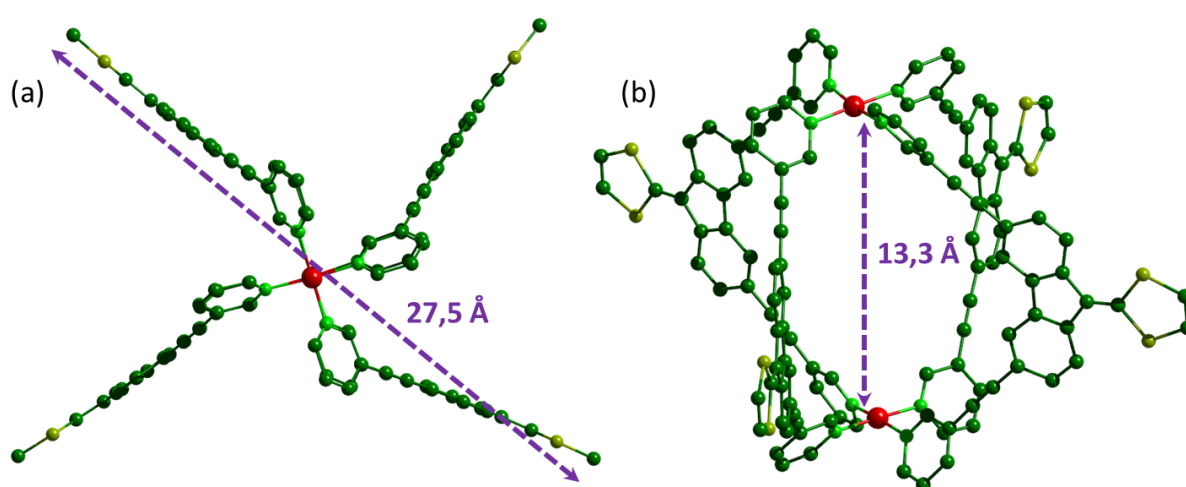


Figure 90 : Optimisation géométrique de l'assemblage **AA15** à base de **(3-Py)Fluo-DTF** ; les atomes d'hydrogène ainsi que les chaînes hexylsulfanyles ont été omis pour plus de clarté. (a) vue selon l'axe Pd-Pd ; (b) vue latérale.

Afin de déterminer la stœchiométrie de l'assemblage formé, des analyses en spectrométrie de masse et des tentatives de cristallisation sont actuellement en cours.

Les résultats relatifs à la synthèse de nouveaux auto-assemblages de type M_2L_4 permettent d'envisager l'étude des propriétés de complexation de cette cage. Il serait cependant intéressant d'améliorer les rendements de la dernière étape de synthèse des ligands **(3-Py)Fluo-DTF** et **(4-Py)Fluo-DTF** pour rendre plus confortable ces études. Des travaux sont poursuivis dans ce sens.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la synthèse de nouvelles cages de coordination riches en électrons.

- En série TTF :

Un ligand dérivé du TTF, **TTF(4-Py)₄**, a été utilisé pour construire deux assemblages cubiques, **AA1** et **AA2** (cf. § I.2.1). Ce même ligand, en présence des complexes dinucléaires de ruthénium **Ru1** et **Ru2**, a également fourni les assemblages de type « sandwich » **AA3** et de type « panneau » **AA4** (cf. § I.2.2). Pour éviter la formation d'assemblages de type « panneau », le ligand **TTF(PhPy)₄** a été conçu et synthétisé et l'assemblage correspondant de type « sandwich » **AA5** a été obtenu.

- En série exTTF :

Le ligand **exTTF(4-Py)₄**, a précédemment permis la synthèse de la cage **AA6** (cf. Chap. I § III.4) avec le complexe Pd(*dppf*). A partir de ce même ligand, la cage **AA7**, de type M_6L_3 , a été synthétisée. La solubilité ainsi que le pouvoir pi-donneur des assemblages a été amélioré par la préparation et l'utilisation du ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄**. Ainsi les assemblages **AA8** (M = Pt) et **AA9** (M = Pd) ont été préparés à partir des complexes M(*dppf*). Des mélanges des cages **AA10** (M_4L_2) et **AA11** (M_6L_3) ont été obtenus à partir du complexe Pd(*en*) dans différents solvants. Deux cages neutres, **AA12** (M_4L_2) et **AA13** (M_6L_3), ont été obtenues à l'aide du complexe de Pd(II) **8**. Enfin, un dernier ligand « géant », **exTTF(PhPy)₄** a été préparé. Ce dernier, après réaction avec le complexe Pd(*dppf*) a permis la formation de la cage **AA14** dont la cavité est étendue par rapport à celles des autres assemblages **AA6-AA13**.

- En série Fluo-DTF :

Les résultats préliminaires de l'assemblage du ligand **(3-Py)Fluo-DTF** avec Pd(II) tendent à montrer la formation de l'assemblage **AA15**. Des analyses supplémentaires sont néanmoins encore nécessaires (spectrométrie de masse, structure rayons-X, voltammétrie cyclique).

Chapitre III : Cages auto-assemblées : Propriétés de complexation et de relargage d'invités

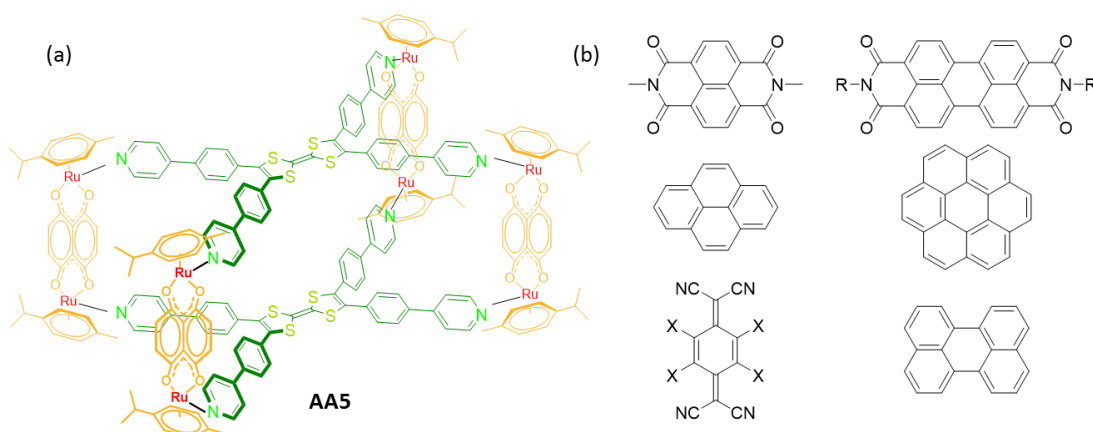
Chapitre III Cages auto-assemblées : Propriétés de complexation et de relargage d'invités

I. Propriétés de complexation

Les propriétés de complexation/encapsulation des auto-assemblages décrits dans le chapitre II ont été évaluées et sont proposées dans ce chapitre. Le protocole utilisé est identique dans chaque cas. Plusieurs substrats ont été sélectionnés en fonction de la géométrie de l'édifice discret analysé. L'ajout progressif de substrat sur une solution du récepteur a été suivi par RMN ^1H , RMN ^{31}P (RMN ^{19}F le cas échéant) et RMN DOSY.

I.1. Cas de la cage AA5

Les propriétés de complexation de la cage **AA5** (Figure 91a) ont été étudiées dans le méthanol et/ou dans un mélange méthanol/nitrométhane 1/1. Cette cage présente deux ligands se faisant face et est potentiellement adaptée pour complexer des invités plans selon un mode « sandwich ». ^{1,2} Malheureusement, malgré une distance adaptée entre les deux ligands TTF ($d[\text{Ru}-\text{Ru}] = 8,4 \text{ \AA}$), aucune interaction n'a été mise en évidence entre cette cage et les substrats plans décrits en Figure 91b. On peut supposer, comme le montre la structure rayons-X de **TTF(PhPy)₄** (cf. Chap. II § I.3.1), que l'angle de rotation des groupements phénylpyridine par rapport au plan du TTF engendre une gêne stérique importante, empêchant l'établissement d'interactions entre unités TTF et substrat.



I.1.1. Cas de la cage AA11

L'édifice **AA11** présente une cavité de géométrie triangulaire de taille importante (16 Å de côté) (Figure 92) qui semble propice à la complexation de substrats tridimensionnels. Des accepteurs tels que les fullerènes C_{60} et C_{70} ou encore le triptycène ont été testés sans donner de résultats probants. Les tests réalisés avec des substrats plans se sont également avérés négatifs.

¹ J. Mattsson, O. Zava, A. K. Renfrew, Y. Sei, K. Yamaguchi, P. J. Dyson, B. Therrien, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8248-8255.

² J. Mattsson, P. Govindaswamy, J. Furrer, Y. Sei, K. Yamaguchi, G. Süss-Fink, B. Therrien, *Organometallics* **2008**, 27, 4346-4356.

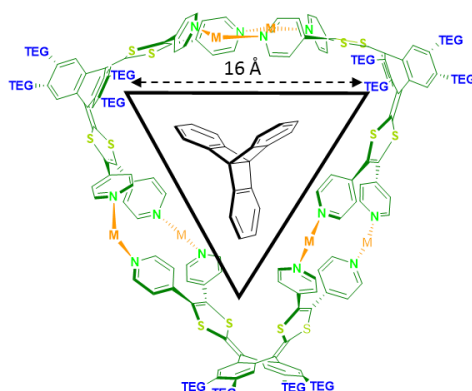


Figure 92 : Schéma illustrant la complémentarité de forme entre le triptycène et la cage **AA11** ($M = Pd(en)X_2$ ($X = TfO^-$ ou NO_3^-)) dont la géométrie est de type C_3 .

Malgré la bonne compatibilité géométrique entre la cage et ces substrats, l'absence d'interactions peut s'expliquer : *i)* par la présence des charges positives portées par les métaux tapissant les parois et *ii)* par l'utilisation du DMSO comme milieu de mesure, solvant probablement trop compétitif.

I.2. Cas de la cage **AA9**

L'auto-assemblage **AA9** diffère de **AA6** par la présence des chaînes triéthylèneglycol sur le ligand et par un pouvoir donneur- π accru. Ce dernier (**AA6**) avait montré sa capacité à encapsuler le pérylène, molécule plane polyaromatique ($K_a = 3,9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$, nitrométhane).³ Afin d'évaluer l'impact des modifications structurales réalisées sur le ligand, une étude de complexation a été menée à partir de ce même substrat et de **AA9**.

I.2.1. Reconnaissance d'un invité neutre : le pérylène

L'étude de complexation a été réalisée dans le même solvant que pour **AA6**, le nitrométhane, afin d'obtenir une comparaison pertinente des propriétés. L'ajout d'un équivalent de pérylène se traduit par un déplacement important des signaux correspondant au pérylène et à la cage (Figure 93). Deux signaux du pérylène subissent un décalage vers de plus hauts champs ($\Delta\delta(\bullet) = 0,31 \text{ ppm}$ et $\Delta\delta(\blacktriangle) = 0,10 \text{ ppm}$) (Figure 93b et c). Par ailleurs, les signaux des protons des pyridines ($\delta(H_\alpha \text{ AA9}) = 8,34 \text{ ppm}$, $\delta(H_\beta \text{ AA9}) = 7,01 \text{ ppm}$) sont élargis et également décalés vers de plus hauts champs ($\delta(H_\alpha \text{ pérylène} \subset \text{AA9}) = 8,25 \text{ ppm}$, $\delta(H_\beta \text{ pérylène} \subset \text{AA9}) = 6,79 \text{ ppm}$). Ce comportement est similaire à celui observé pour la cage **AA6**³ et suggère une bonne interaction entre la cage hôte et le pérylène.

³ S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, P. I. Dron, M. Allain, M. Sallé, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10018-10021.

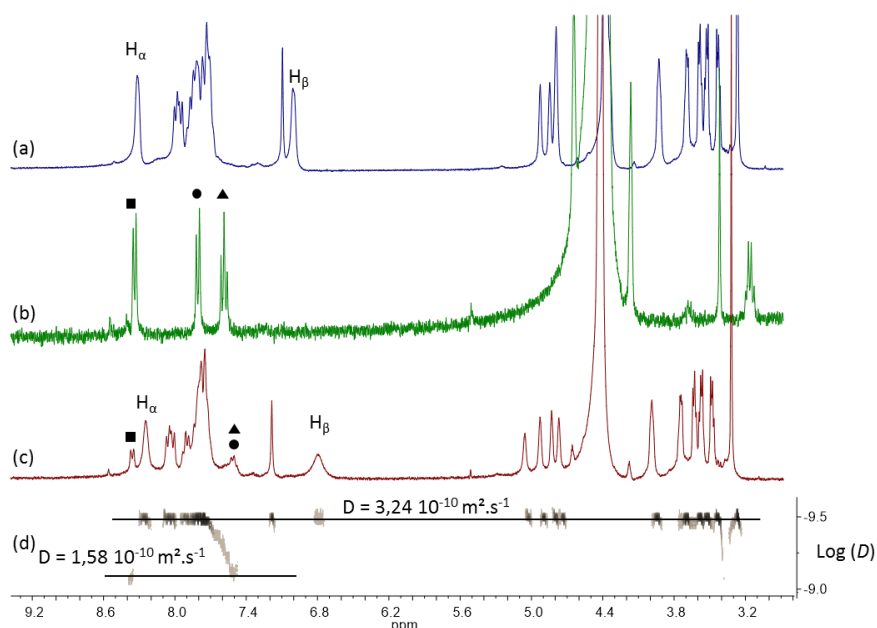


Figure 93 : Spectres RMN ^1H (CD_3NO_2) de : (a) **AA9**, (b) pérylène (très peu soluble), (c) mélange **AA9**/pérylène 1 : 1 et (d) RMN DOSY du mélange **AA9**/pérylène 1 : 1.

Comme dans le cas de la complexation du pérylène par la cage **AA6**, il est supposé que la stœchiométrie mise en jeu dans le cas de **AA9** est également de 1 : 1 (**AA9** : pérylène). Étant donné que la cage hôte est plus grande que l'invité ($D^H = D^{HG}$ avec D : coefficient de diffusion ; H : *Host* ; G : *Guest*), la RMN DOSY peut être utilisée pour déterminer la constante d'association de ce système.⁴ En effet, dans le cas d'un équilibre rapide à l'échelle de la RMN, l'équation suivante permet d'accéder à la fraction molaire x d'invité complexé :

$$D_{obs}^G = xD^{HG} + (1 - x)D_{libre}^G$$

Équation 2 : Équation permettant de déterminer la fraction molaire d'invité complexé.

On peut ainsi à partir de la concentration totale en cage et en invité ($[H]_0 = [G]_0$), déterminer la constante d'association par l'équation suivante :

$$K_a = \frac{[HG]}{[H][G]} = \frac{x}{[H]_0(1 - x)^2}$$

Équation 3 : Équation permettant de calculer la constante d'association.

Les coefficients de diffusion des différentes espèces déterminés par RMN DOSY sont de $1,26 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le pérylène libre, de $3,24 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la cage **AA9** et de $1,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le pérylène complexé (en présence de cage **AA9**) (Figure 93). Les concentrations totales en cage **AA9** et en pérylène étant de $3,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, la constante d'association déterminée est de $K_a = 4,6 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$ (Équation 3). Cette valeur s'avère inférieure à celle obtenue pour la cage de référence **AA9** ($K_a = 3,9 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$), mais confirme la bonne aptitude de telles cavités à complexer des molécules neutres polyaromatiques.

⁴ L. Fielding, *Tetrahedron* **2000**, 56, 6151-6170.

Après validation des propriétés de complexations de la cage **AA9** envers un invité neutre, des études se sont portées sur la complexation d'anions.

1.2.2. Reconnaissances d'invités anioniques : $(B_{12}F_{12}^{2-})^5$

Poursuivant l'objectif d'un contrôle du processus de complexation/expulsion d'un substrat, les efforts ont alors été focalisés vers la préparation d'un système hôte-invité plus stable.⁵ Dans cette optique une stratégie consiste à tirer profit des charges positives localisées sur les cations métalliques qui tapissent les parois de la cavité de la cage **AA9**. Dès lors un anion icosaédrique tel que le potassium dodécafluoro-*closo*-dodécaborate⁶ ($B_{12}F_{12}^{2-}$, Figure 94) constitue un bon candidat. En effet, sa forme, sa taille ainsi que sa charge négative sont complémentaires en tous points à celles de la cavité de la cage **AA9**. Un avantage supplémentaire de ce substrat, réside dans la possibilité qu'il offre de suivre sa complexation par RMN ^{19}F . Enfin, notons que cet anion a également fait récemment l'objet d'études de complexation par des cages auto-assemblées.^{7,8}

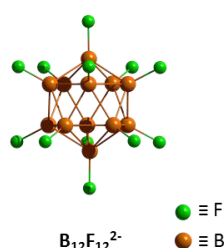


Figure 94 : Structure de l'anion $B_{12}F_{12}^{2-}$.

La complexation de cet anion avait déjà été envisagée avec la cage **AA6**, mais la faible solubilité du complexe formé n'avait pas permis son étude. Ici, la présence des quatre chaînes TEG augmente significativement la solubilité de l'auto-assemblage et devrait permettre de s'affranchir des problèmes de solubilité rencontrés dans ce type de systèmes.⁸

L'étude du dosage de la cage **AA9** par une solution de $K_2B_{12}F_{12}$ a été suivie par RMN 1H dans l'acétonitrile deutéré. Outre une perte importante en résolution sur les spectres, les signaux de la cage **AA9** subissent des changements significatifs (Figure 95). Ceux correspondant aux protons du ligand en position α et β de la pyridine ainsi que le signal du proton anthracénique sont décalés vers de plus bas champs. Par ailleurs, les signaux du groupement *dppf* (7,3–7,8 ppm et 4,5–4,8 ppm) du complexe de palladium sont très perturbés au cours du dosage, ce qui est vraisemblablement imputable à la participation du centre métallique dans la complexation de $B_{12}F_{12}^{2-}$. Les signaux correspondant aux chaînes TEG (3,1–4,3 ppm) sont également très impactés, illustrant la complexation des ions K^+ par les chaînes TEG. La RMN DOSY 1H , après l'ajout de quatre équivalents de $K_2B_{12}F_{12}$ (Figure 95j), montre que la cage n'est pas désassemblée ($D(\mathbf{AA9}) = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $D(\mathbf{AA9} + 4 \text{ éq. } K_2B_{12}F_{12}) = 6,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et par conséquent que les modifications observées sur le spectre 1H proviennent de l'interaction entre la cage et l'anion $B_{12}F_{12}^{2-}$.

⁵ V. Croué, S. Goeb, G. Szaloki, M. Allain, M. Sallé, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, accepté.

⁶ S. V. Ivanov, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4694-4695.

⁷ M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen, D. Stalke, M. John, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1319-1323.

⁸ R. A. Bilbeisi, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 9027-9030.

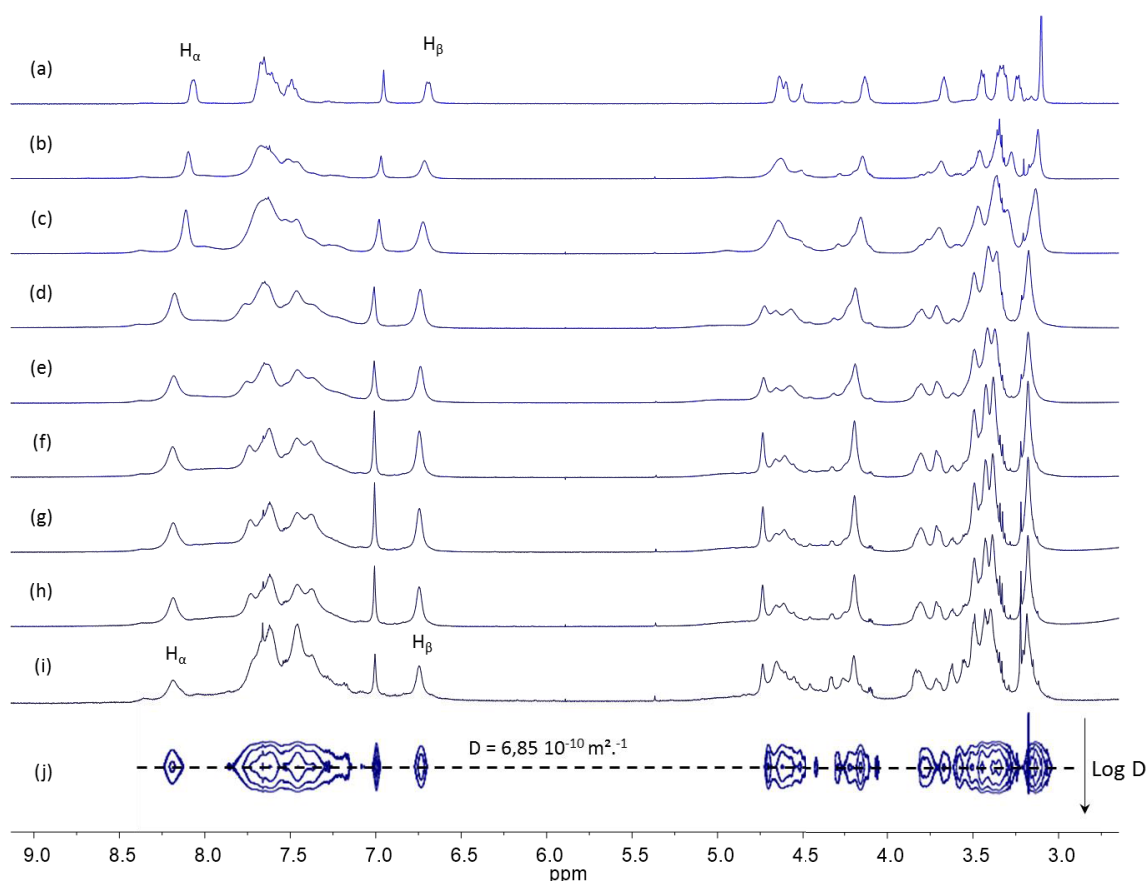


Figure 95 : Dosage de **AA9** ($C = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$, suivi par RMN ^1H (CD_3CN) : (a) cage **AA9** ; (b) 0,5 ; (c) 1,0 ; (d) 1,5 ; (e) 2,0 ; (f) 2,5 ; (g) 3,0 ; (h) 3,5 ; (i) 4,0 équivalents de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ajoutés ; (j) RMN DOSY ^1H après l'ajout de 4 équivalents de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$.

Ce dosage a également été suivi par RMN ^{19}F , qui révèle deux régimes successifs (Figure 96). Jusqu'à un équivalent de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ajouté, on observe l'apparition progressive d'un signal ^{19}F à -265,8 ppm, localisé à un champ plus faible (+3 ppm) par rapport à $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ libre (Figure 96a-c). Un deuxième signal apparaît ensuite à -267,3 ppm lors des ajouts supplémentaires de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$, également localisé à plus bas champs. L'obtention de deux signaux distincts en RMN ^{19}F est étonnante. Cette observation suggère la formation d'un complexe de stœchiométrie 1 : 2 avec deux processus différents de complexation pour les anions, l'un en équilibre lent à l'échelle de temps de la RMN, le second en équilibre rapide.

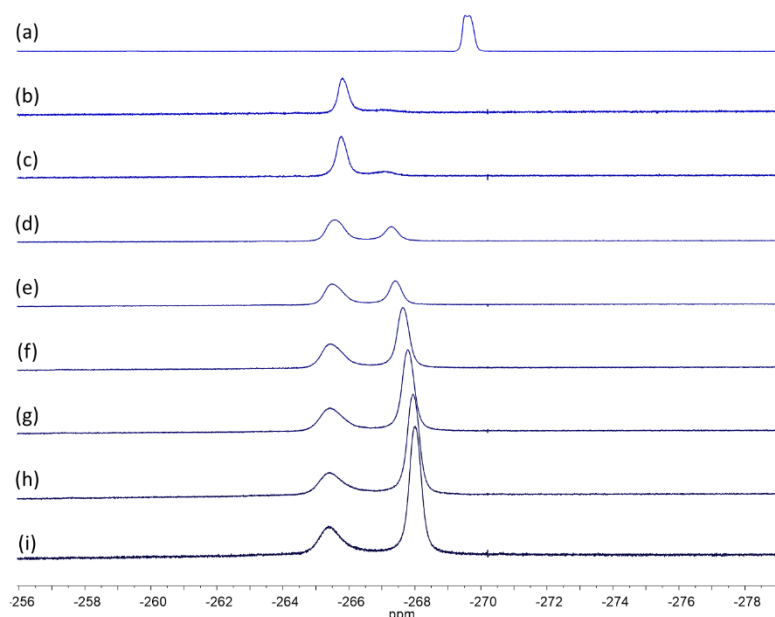


Figure 96 : Dosage de **AA9** ($C = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$, suivi par RMN ^{19}F (CD_3CN) : (a) $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ libre ; (b) 0,5 ; (c) 1,0 ; (d) 1,5 ; (e) 2,0 ; (f) 2,5 ; (g) 3,0 ; (h) 3,5 ; (i) 4,0 équivalents de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ajoutés.

Ce processus de complexation 1 : 2 a été confirmé par l'analyse de la variation continue (courbe de Job), avec un maximum de la courbe observé pour $x = [\text{AA9}] / ([\text{AA9}] + [\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}]) = 0,33$ (Figure 97).

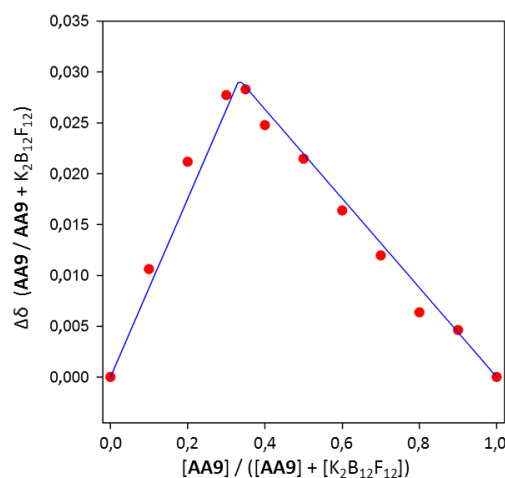


Figure 97 : Analyse de la courbe de Job de **AA9** en présence de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ déterminé par RMN ^1H (**AA9** H_β) dans CD_3CN à 298 K, $[\text{AA9}] + [\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les études RMN DOSY ^{19}F des mélanges **AA9**/ $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ont été réalisées. Comme le montre les spectres présentés sur la Figure 98, les coefficients de diffusion des anions dans le mélange **AA9**/ $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ 1/1 et 1/2 sont équivalents à celui de la cage en présence de deux équivalents de l'anion (déterminé par DOSY ^1H). Il apparaît également que cette valeur coïncide avec le coefficient de diffusion de la cage **AA9** ($D = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (Figure 147 en Annexe 4 : RMN).

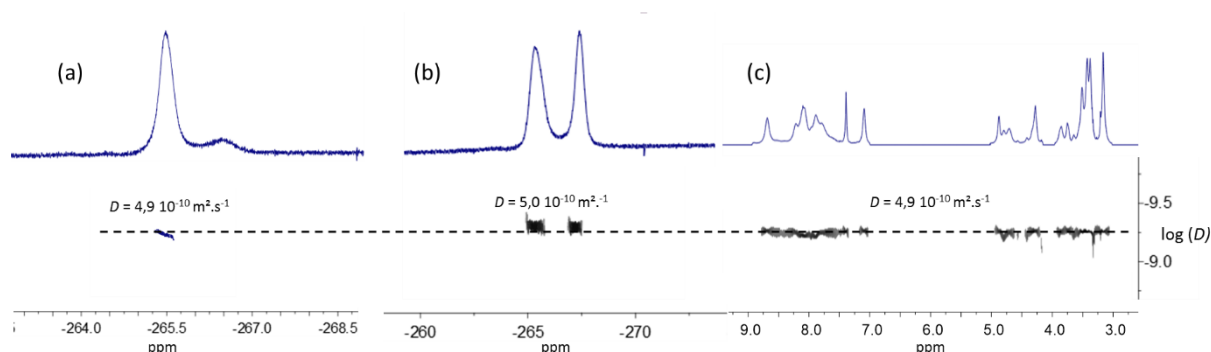


Figure 98 : (a) RMN DOSY ^{19}F (CD_3CN) d'un mélange **AA9**/ $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 1/1, (b) RMN DOSY ^{19}F d'un mélange **AA9**/ $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 1/2, RMN DOSY ^1H d'un mélange **AA9**/ $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 1/2.

La bonne convergence de ces valeurs de coefficients de diffusion, obtenues à partir de deux sondes distinctes (respectivement le récepteur **AA9** et l'anion $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$) et à l'aide de deux techniques différentes (RMN ^1H et ^{19}F), illustrent la bonne complémentarité de ces méthodes dans l'évaluation des propriétés de complexation et indiquent qu'il est possible de complexer jusqu'à deux $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ par la cage **AA9**.

La stœchiométrie 1 : 2 du système hôte-invité a également été confirmée par spectrométrie de masse haute résolution ESI-FTICR (Figure 99), comme l'indique la présence des ions $[(\text{B}_{12}\text{F}_{12})_2\text{C-AA9 3OTf 2K}]^{3+}$ ($m/z = 2186,3055$), $[(\text{B}_{12}\text{F}_{12})_2\text{C-AA9 2OTf K}]^{3+}$ ($m/z = 2123,6627$), $[(\text{B}_{12}\text{F}_{12})_2\text{C-AA9 OTf}]^{3+}$ ($m/z = 2061,0242$) et $[(\text{B}_{12}\text{F}_{12})_2\text{C-AA9 2OTf 2K}]^{4+}$ ($m/z = 1602,4887$). Deux ions correspondant au complexe 1 : 1 ont également été identifiés ($[(\text{B}_{12}\text{F}_{12})\text{C-AA9 3OTf K}]^{4+}$, $m/z = 1540,4603$ et $[(\text{B}_{12}\text{F}_{12})\text{C-AA9 2OTf}]^{4+}$, $m/z = 1493,4810$). Enfin, les analyses des massifs isotopiques correspondants à ces ions montrent une bonne corrélation entre les amas expérimentaux et les amas simulés (Figure 162 en Annexe 5 : Spectrométrie de masse).

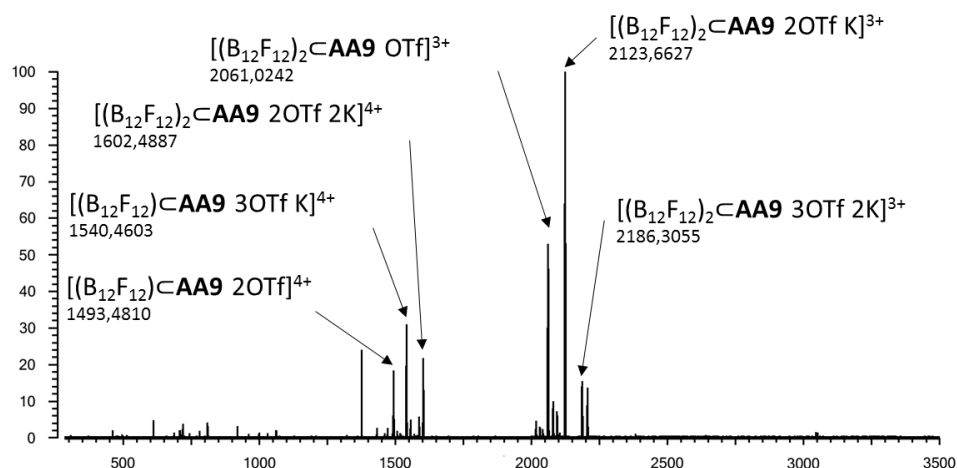


Figure 99 : Spectre de masse ESI-FTICR de **AA9** en présence de deux équivalents de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ dans CH_3CN ($C = 10^{-3} \text{ M}$).

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de vapeurs d'éther diisopropylique dans une solution de la cage **AA9** en présence de deux équivalents de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$, puis ont été étudiés par diffraction des rayons-X. Cette mesure confirme la formation du complexe de stœchiométrie 1 : 2 (Figure 100). A l'état solide, chaque anion $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ est situé entre deux centres métalliques Pd(II) avec une distance Pd...F d'environ 3,3 Å, distance qui est inférieure à la somme des rayons de van der Waals ($\approx 3,8 \text{ Å}$), indiquant qu'une interaction de type électrostatique s'opère entre l'anion et les cations métalliques. En conséquence, la géométrie de la cage **AA9** dans ce complexe est partiellement modifiée par rapport à celle de **AA9** libre, avec une augmentation de la distance Pd...Pd qui passe de

11,37 Å dans **AA9** libre à 12,50 Å dans le complexe. Comme attendu, les chaînes TEG complexent les cations alcalins K^+ , ce qui permet probablement de favoriser le processus de cristallisation.

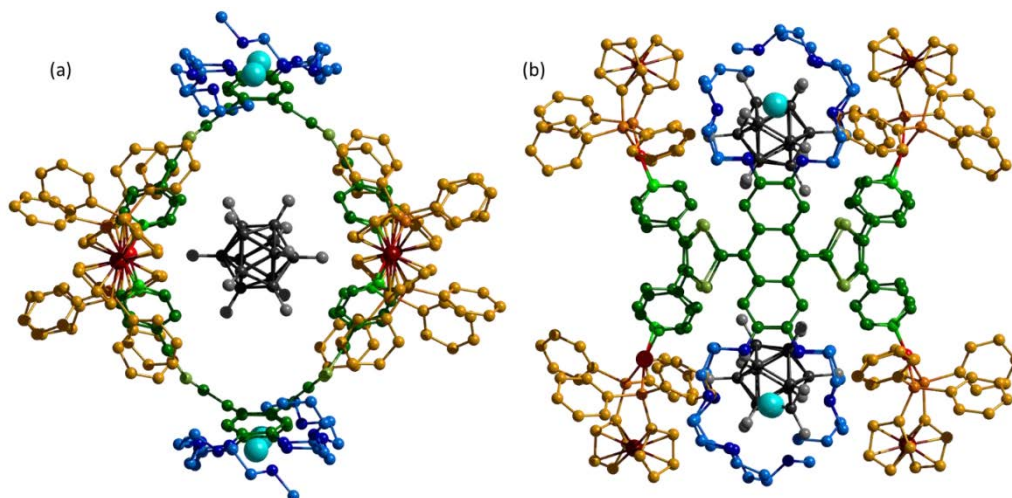


Figure 100 : Structure rayons-X de $(B_{12}F_{12}^{2-})_2\text{CA9}$. (a) vue selon l'axe $B_{12}F_{12} - B_{12}F_{12}$ et (b) vue de dessus.

II. Vers le relargage contrôlé et réversible d'invités ⁵

Avec pour objectif le contrôle du relargage d'un invité par son hôte, le système $(B_{12}F_{12}^{2-})_2\text{CA9}$ constitue un bon candidat, pour plusieurs raisons : 1) l'interaction hôte-invité est forte, 2) il est possible d'étudier le comportement de l'anion par RMN ^{19}F et 3) le ligand électro-actif présente des caractéristiques géométriques et électroniques *a priori* adaptées.

Concernant ce dernier point, notons que l'oxydation de l'unité **exTTF** s'opère suivant un processus à deux fois un électron qui s'accompagne de l'aromatisation du noyau central (qui passe alors d'une forme quinonoidique à un anthracène) et des hétérocycles latéraux (qui évoluent en cations 1,3-ditholiums hétéroaromatiques).⁹ La stabilité de l'état dication provoquée par le formidable gain d'aromaticité, entraîne une extraction plus facile du second électron lors de l'oxydation, conduisant ainsi à un seul processus à deux électrons. Notons que les motifs 1,3-ditholiums sont en libre rotation par rapport au plan anthracène, ce qui permet de libérer la contrainte existant dans la forme neutre initiale (Figure 101). Le processus inverse est observé par réduction, avec néanmoins une séparation de plusieurs centaines de mV entre les pics anodiques et cathodiques traduisant des cinétiques ralenties lors du changement conformationnel vers la forme neutre, contrainte.

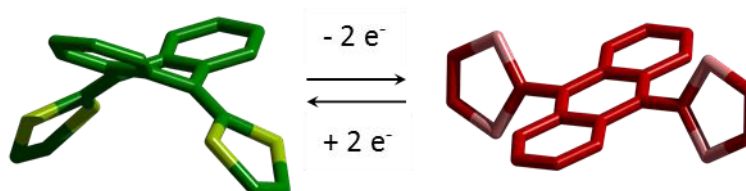


Figure 101 : Représentation du changement de la géométrie du TTF-étendu par oxydation.

⁹ A. J. Moore, M. R. Bryce, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1991**, 157-168.

Dès lors, des études ont été menées pour analyser et comprendre le comportement du ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄**, de la cage **AA9** et enfin de $(B_{12}F_{12}^{2-})_2 \subset \text{AA9}$ lors de l'application d'un stimulus redox.

II.1. Etudes d'électrocristallisation

Les premières études avaient pour objectif de confirmer que le ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** présentait un comportement structural identique à celui du dérivé parent **exTTF** au cours du processus redox. Pour le démontrer, des expériences d'électrocristallisation ont été réalisées. Cette technique permet d'obtenir, après oxydation ou réduction d'un composé électroactif, des monocristaux de l'espèce respectivement oxydée ou réduite (détails expérimentaux en Annexe 2 : Électrocristallisation).

Des essais ont été réalisés en modifiant la concentration, le solvant et le sel de fond mais sans résultats. Il est probable que la présence des chaînes TEG altère la cristallisation sur l'anode. D'autres tentatives ont alors été réalisées sur le ligand **exTTF(4-Py)₄** dépourvu des chaînes TEG, dans le dichlorométhane et avec *n*-Bu₄NPF₆ comme sel de fond. Dans ces conditions des cristaux noirs ont été collectés sur l'anode après 9 jours, avec un courant imposé de 0,5 μ A à 20°C (Figure 102).



Figure 102 : Cellule d'électrocristallisation montrant la formation de cristaux du ligand oxydé **exTTF(4-Py)₄(PF₆)₂** ($C = 6 \cdot 10^{-4}$ M, CH₂Cl₂, *n*Bu₄NPF₆, 0,5 μ A, 20 °C, 9 jours).

L'analyse par diffraction des rayons-X des cristaux obtenus a permis de déterminer la structure de ce ligand à l'état dicationique, qui est conforme à celles décrites dans la littérature pour des sels de **exTTF²⁺**.^{10,11,12,13,14} Ainsi, cette structure illustre bien la modification conformationnelle importante du ligand lorsqu'il est oxydé à l'état dicationique. Dans le cristal (Figure 103), l'angle de torsion formé entre l'anthracène et les cycles 1,3-dithioliums est de 61,9°, ce qui distingue singulièrement cette conformation de la structure de type « papillon » observée à l'état neutre.

¹⁰ A. Ohta, T. Numae, Y. Yamashita, K. Fujimori, *Heterocycles*, **2006**, 67, 665-678.

¹¹ A. E. Jones, C. A. Christensen, D. F. Perepichka, A. S. Batsanov, A. Beeby, P. J. Low, M. R. Bryce, A. W. Parker, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 973-978.

¹² C. A. Christensen, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 3313-3320.

¹³ S. Triki, L. Ouahab, D. Lorcy, A. Robert, *Acta Cryst. C* **1993**, 49, 1189-1192.

¹⁴ M. R. Bryce, A. J. Moore, M. Hasan, G. J. Ashwell, A. T. Fraser, W. Clegg, M. B. Hursthouse, A. I. Karaulov, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1990**, 29, 1450-1452.

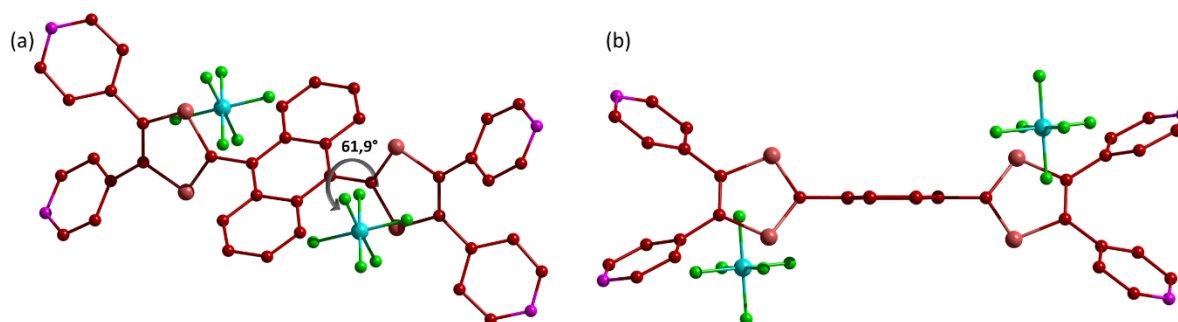


Figure 103 : Structure rayons X du ligand oxydé **exTTF(4-Py)₄²⁺(PF₆⁻)₂**. (a) Vue en perspective (b) Vue perpendiculaire au plan de l'anthracène.

Il a alors été envisagé d'étudier la cage **AA6** en fonction de son état d'oxydation afin d'évaluer l'impact de ce changement structural sur l'intégrité de l'auto-assemblage. Plusieurs expériences d'électrocrystallisation ont alors été réalisées mais aucune n'a généré de cristaux (conditions testées en Annexe 2 : Electrocrystallisation).

II.2. Étude spectroélectrochimiques

Toujours dans le but d'étudier le comportement structural des cages auto-assemblées lors du processus d'oxydation, il nous a paru opportun de mener un suivi spectroélectrochimique de ces processus (détails expérimentaux en Annexe 3 : Spectroélectrochimie). Cette technique permet de coupler une mesure électrochimique (dans notre cas la voltammétrie cyclique) avec une mesure spectroscopique (par exemple la spectrophotométrie, la spectroscopie Raman, proche infrarouge, de fluorescence, etc.). La spectroélectrochimie¹⁵ n'a encore été que très peu utilisée pour caractériser un processus redox au sein d'un édifice auto-assemblé.^{16,17,18}

Cette étude a été réalisée au laboratoire en collaboration avec les Drs Éric Levillain et Olivier Alévêque et les efforts se sont concentrés sur l'analyse de la cage **AA9**. Pour ce faire, l'étude de voltammétrie cyclique a été couplée à la spectroscopie d'absorption.

Tout d'abord, les mesures des spectres optiques (UV/vis) des trois briques constitutives de la cage, le ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** ($5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), le complexe de Pd(*dppf*)(OTf)₂ ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) et la cage **AA9** ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) ont été réalisées dans l'acétonitrile (Figure 104). Le ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** présente deux bandes d'absorption caractéristiques des dérivés exTTF^{19,20} centrées à $\lambda_{\text{max}} = 350$ ($\epsilon = 22\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$ ($\epsilon = 34\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Le complexe de palladium présente quant à lui une bande d'absorption à $\lambda_{\text{max}} = 369 \text{ nm}$ avec un coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 2\,200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ainsi qu'une bande plus large de plus faible intensité et de plus faible énergie entre 500 et 650 nm ($\epsilon_{560} = 300 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) probablement due à la coordination du métal par les phosphines. Le spectre optique de la cage **AA9** ne présente pas de propriétés exacerbées par rapport aux deux fragments primaires que sont le ligand et le complexe de Pd(II) (Figure 117).

¹⁵ W. Kaim, J. Fiedler, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3373-3382.

¹⁶ P. H. Dinolfo, M. E. Williams, C. L. Stern, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12989-13001.

¹⁷ F. Würthner, A. Sautter, D. Schmid, P. J. A. Weber, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 894-902.

¹⁸ F. Würthner, A. Sautter, *Chem. Commun.* **2000**, 445-446.

¹⁹ A. S. Batsanov, M. R. Bryce, M. A. Coffin, A. Green, R. E. Hester, J. A. K. Howard, I. K. Lednev, N. Martín, A. J. Moore, J. N. Moore, E. Ortí, L. Sánchez, M. Savirón, P. M. Viruela, R. Viruela, T.-Q. Ye, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2580-2592.

²⁰ S. Bivaud, *Thèse de doctorat*, Université d'Angers, **2012**, 111-112.

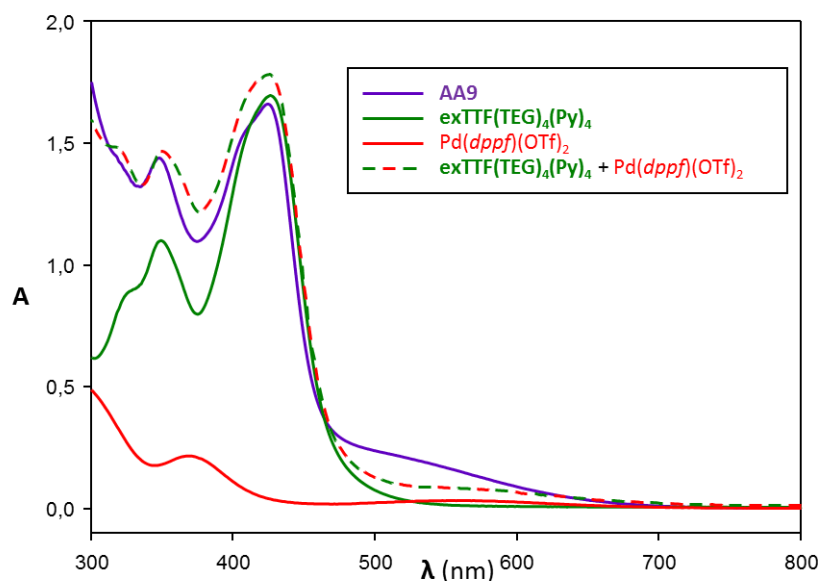


Figure 104 : Spectre optiques UV/Vis (CH_3CN) : du ligand $\text{exTTF(TEG)}_4(\text{Py})_4$ ($5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$), de Pd(dppf)(OTf)_2 ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), de la cage **AA9** ($2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). La somme des spectres (pointillés rouges et verts) est également représentée.

Le ligand, le complexe de Pd(II) et la cage **AA9** ont ensuite tour à tour été étudiés par spectroélectrochimie. L'expérience consiste à suivre l'évolution en temps réel des signatures optiques (absorption) entre 380 et 1700 nm en fonction d'une rampe de potentiels. Les études ont été réalisées en condition de couche mince *via* une cellule développée au laboratoire.²¹ Les expériences de spectroélectrochimie consistent à acquérir de nombreux spectres d'absorption en fonction du potentiel appliqué à l'électrode de travail. Ces derniers sont ensuite présentés sous forme d'une représentation 3D. Il faut noter que les absorbances sont calculées par rapport à l'intensité de la solution à l'équilibre pour chaque longueur d'onde. Par conséquent, les spectres optiques correspondent à des variations d'absorbance, ce qui conduit à observer des valeurs négatives (bleu) ou positives (rouge). Par souci de simplicité, les représentations 3D sont présentées en mode surface (axe x = longueur d'onde, axe y = numéros de l'image, axe z = absorbance via un dégradé de couleurs).

Lors de l'oxydation du ligand $\text{exTTF(TEG)}_4(\text{Py})_4$ deux effets sont observés : 1) une diminution importante de la bande à 425 nm et 2) l'apparition d'une nouvelle bande large de 500 à 600 nm centrée vers 550 nm (Figure 105). Cette signature spectroscopique correspond au ligand oxydé $\text{exTTF(TEG)}_4(\text{Py})_4^{2+}$. Par ailleurs, après inversion du potentiel, le spectre de départ est restauré lorsque la réduction est complète (vers l'image n°160), confirmant ainsi le caractère réversible et stable (vitesse de balayage lente de 10 mV.s^{-1}) du système.

²¹ M. Dias, P. Hudhomme, E. Levillain, L. Perrin, Y. Sahin, F.-X. Sauvage, C. Wartelle, *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 325-330.

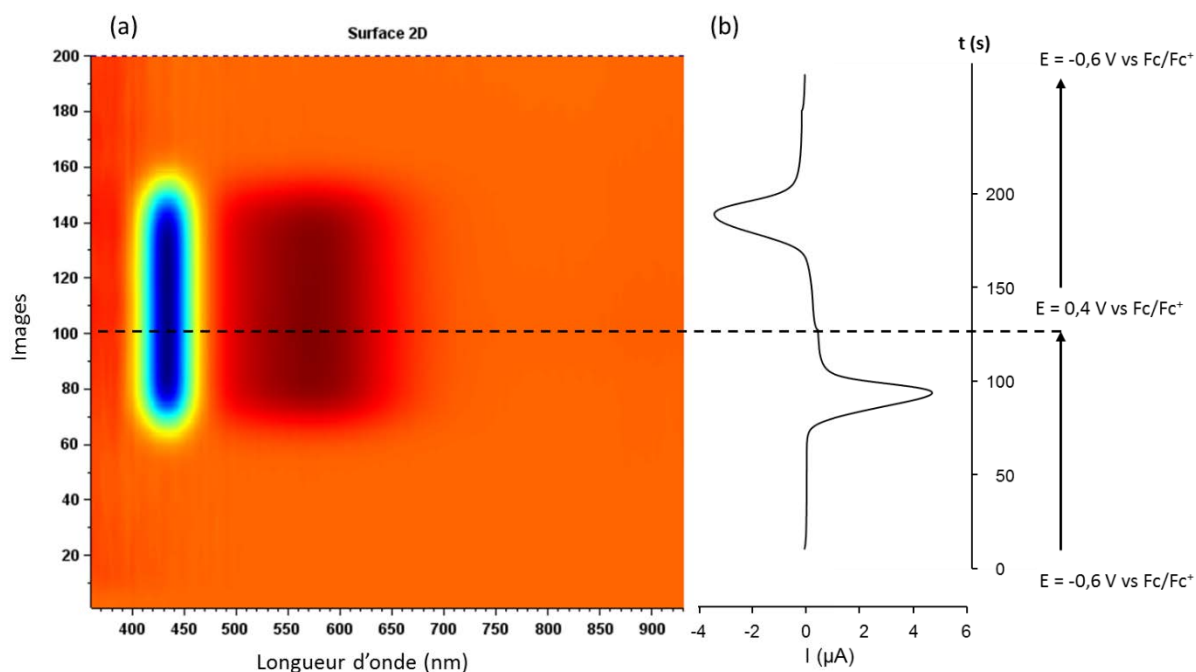


Figure 105 : Études spectroélectrochimiques du ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** : (a) Représentation 2D des images collectées au cours du temps ; (b) Voltammogramme cyclique résolu dans le temps, $C = 10^{-3}$ M, CH_3CN ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ $C = 0,1$ M), 10 mV.s^{-1} , carbone vitreux, vs Fc/Fc^+ . La ligne en tirets noirs représente l'inversion du potentiel.

L'oxydation du complexe $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$ (voltammogramme Figure 137 en Annexe 1 : Électrochimie) au-delà du potentiel d'oxydation des unités ferrocène conduit à la formation d'une bande mal définie vers 425 nm (Figure 106). La bande large (500 – 600 nm) de faible coefficient d'extinction molaire décroît à l'état oxydé et une nouvelle bande, plus fine, est observée vers 680 nm. Après balayage retour (réduction), le spectre d'origine n'est pas totalement réobtenu, ce qui traduit une dégradation partiel du complexe de palladium lorsqu'il est oxydé.

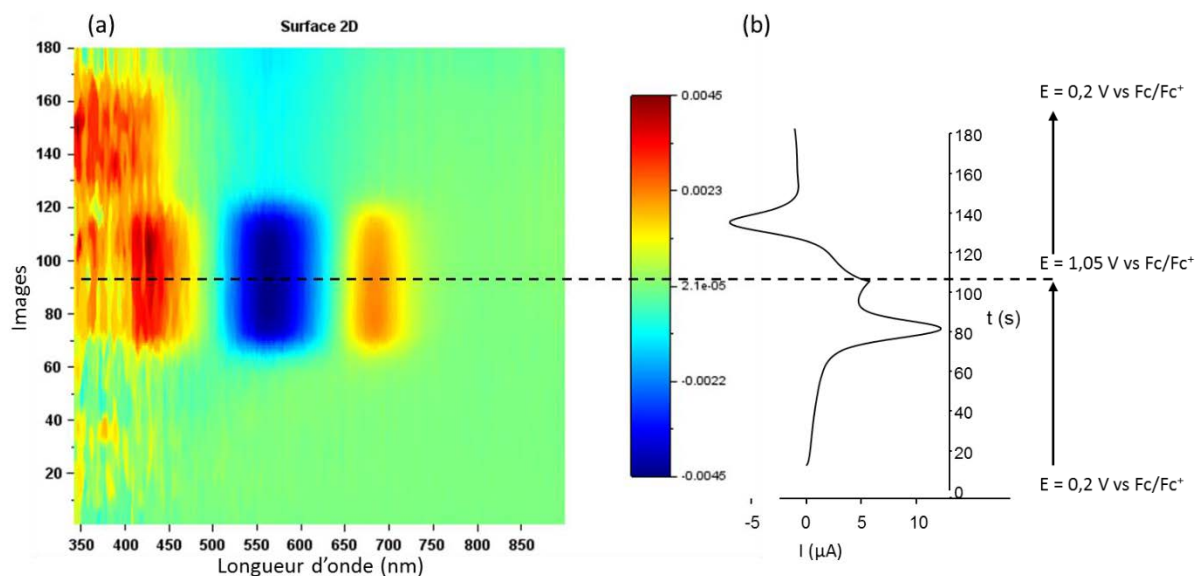


Figure 107 : Spectroélectrochimie du complexe $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$ (CH_3CN) : (a) Représentation 2D des images collectées au cours du temps ; (b) Voltammogramme cyclique résolu dans le temps, $C = 10^{-3}$ M, CH_3CN ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ $C = 0,1$ M), vitesse de balayage 10 mV.s^{-1} , Pt, vs Fc/Fc^+ . La ligne en tirets noirs représente l'inversion de potentiel.

Afin de s'affranchir des problèmes de stabilité rencontrés lors de l'oxydation des unités ferrocènes du complexe de Pd(II), les études spectroélectrochimiques de la cage **AA9** ont été limitées à la première

oxydation (jusqu'à $E = +0,6 \text{ V vs Fc/Fc}^+$), qui correspond à l'oxydation du ligand dans la cage (*cf.* Chap. II § II.2.2). Les variations du spectre optique se révèlent proches de celles observées pour le ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** (Figure 105).

L'intensité de la bande à 425 nm décroît sur une plus large gamme spectrale (410 – 500 nm) que dans le cas du ligand (Figure 108a). Par ailleurs, la nouvelle bande large subit un décalage bathochrome (550 – 675 nm, centrée vers 600 nm) et est plus large. La réduction permet de retrouver la signature spectrale de la cage. Il est intéressant de noter que, malgré la vitesse de balayage relativement faible, le système est réversible et stable et ce sur plusieurs cycles.

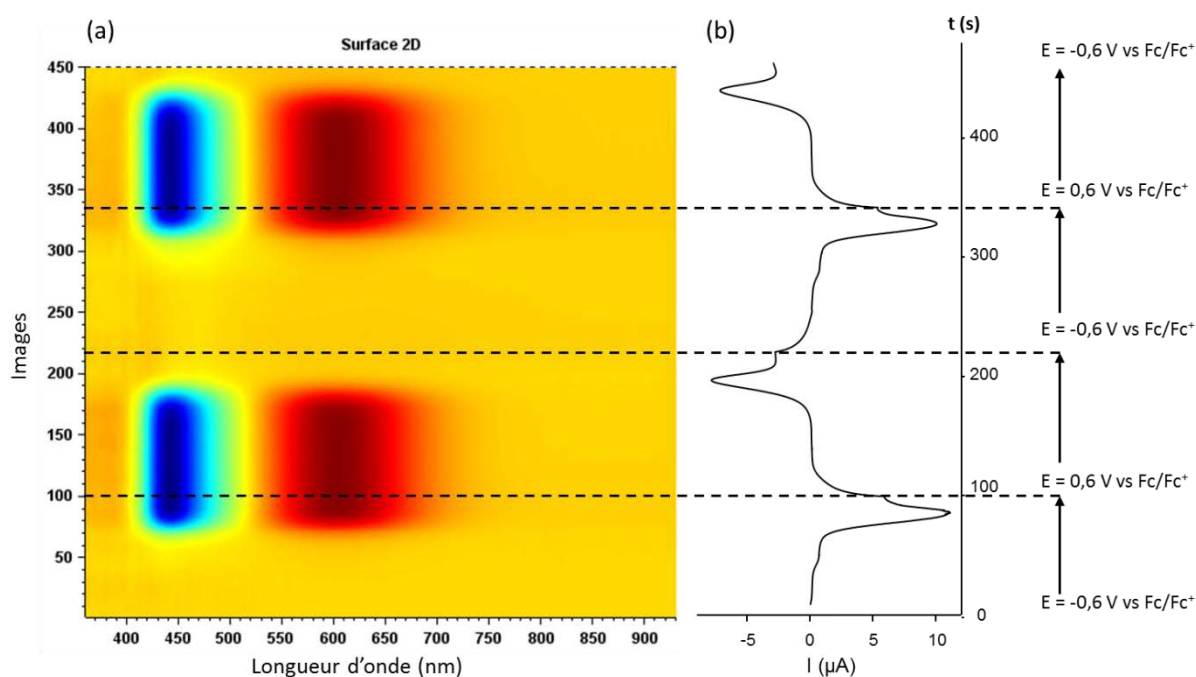


Figure 109 : Spectroélectrochimie de la cage **AA9** : (a) Représentation 2D des images collectées au cours du temps. (b) Voltammogramme cyclique résolu dans le temps (2 cycles). $C = 10^{-3} \text{ M}$, CH_3CN ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ $C = 0,1 \text{ M}$), vitesse de balayage 10 mV.s^{-1} , carbone vitreux, vs Fc/Fc^+ . La ligne en tirets noirs représente l'inversion de potentiel.

Néanmoins, au bilan, cette étude de spectroélectrochimie ne permet pas de statuer sur un éventuel désassemblage de la cage après son oxydation.

II.3. Etude de l'oxydation et de la réduction chimiques de la cage **AA9**

Les comportements du ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄**, de la cage **AA9** et du complexe $(\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-})_2\text{C-AA9}$ ont alors été étudiés par oxydation/réduction chimiques et suivi par RMN ^1H , RMN ^{19}F et RMN DOSY.

II.3.1. Choix des oxydant et réducteur

Pour réaliser cette étude, le choix de l'oxydant et du réducteur chimiques sont primordiaux. Le potentiel normal de l'oxydant doit être supérieur aux potentiels d'oxydation du ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄**, qu'il soit libre ou intégré dans la cage **AA9** (respectivement $E = 0,05 \text{ V}$ et $E = 0,48 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$, *cf.* Chap. II § II.2.2), mais inférieur au potentiel d'oxydation des unités ferrocène du complexe de palladium ($E = 0,86 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$) pour n'étudier que les effets liés à l'oxydation du ligand. Par ailleurs, dans l'optique d'un dosage RMN, l'oxydant (et le réducteur) doivent si possible, ne pas posséder de signaux RMN interférant avec ceux des composés étudiés.

Le choix de l'oxydant s'est porté dans un premier temps sur l'hexafluoroantimonate de nitrosonium (NOSbF_6) car il possède un potentiel normal adapté (CH_3CN , $E = 0,87 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ pour le couple

NO^+/NO)²² et ne présente aucun signal en RMN. Par ailleurs, le produit de réduction formé (monoxyde d'azote NO) est gazeux et est donc facilement éliminé. Néanmoins, si le NO gaz n'est pas bien éliminé, certaines réactions parasites peuvent avoir lieu,²³ y compris par coordination aux métaux.^{24,25} La manipulation de ce composé nécessite de travailler sous atmosphère inerte pour éviter la formation de NO_2 , NO_3^- , etc., parfois observée.²⁶

Le réducteur sélectionné est la pentafluorophénylhydrazine (PTF, Figure 110).²² Peu d'informations sont disponibles sur ce réducteur, mais les hydrazines sont régulièrement utilisées en chimie inorganique comme agent réducteur.²⁷ Ce réducteur a été choisi car il ne présente pas de signal en RMN ^1H .

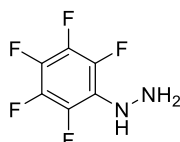


Figure 110 : Structure de la pentafluorophénylhydrazine (PTF).

Les études ont été menées dans un premier temps sur le ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** afin de vérifier le caractère réversible du processus redox de ce composé.

II.3.1.1. Oxydation et réduction chimiques du ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** avec NOSbF_6 /pentafluorophénylhydrazine

L'oxydation de **exTTF(TEG)₄(Py)₄** dans de l'acétonitrile deutéré a été suivie par RMN ^1H (Figure 111) et a été réalisée par ajout progressif de NOSbF_6 (de 0 à 6 équivalents). L'ajout d'oxydant entraîne l'apparition de nouveaux signaux attribués aux protons des pyridines ($\delta(\text{H}_\alpha) = 8,87$, $\delta(\text{H}_\beta) = 7,66$ ppm) et de l'anthracène ($\delta(\text{H}_{\text{anthr}}) = 7,11$ ppm) de l'espèce oxydée (en rouge). La disparition du produit de départ n'est observée qu'après l'ajout de 4 équivalents d'oxydant (Figure 111d).

²² N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877-910.

²³ B. K. Bandlish, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 561-563.

²⁴ R. H. Reimann, E. Singleton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2658-2661.

²⁵ P. K. Ashford, P. K. Baker, N. G. Connelly, R. L. Kelly, V. A. Woodley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 477-479.

²⁶ P. W. Schrier, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3929-3933.

²⁷ F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed. Wiley-Interscience: New York, **1988**, 316.

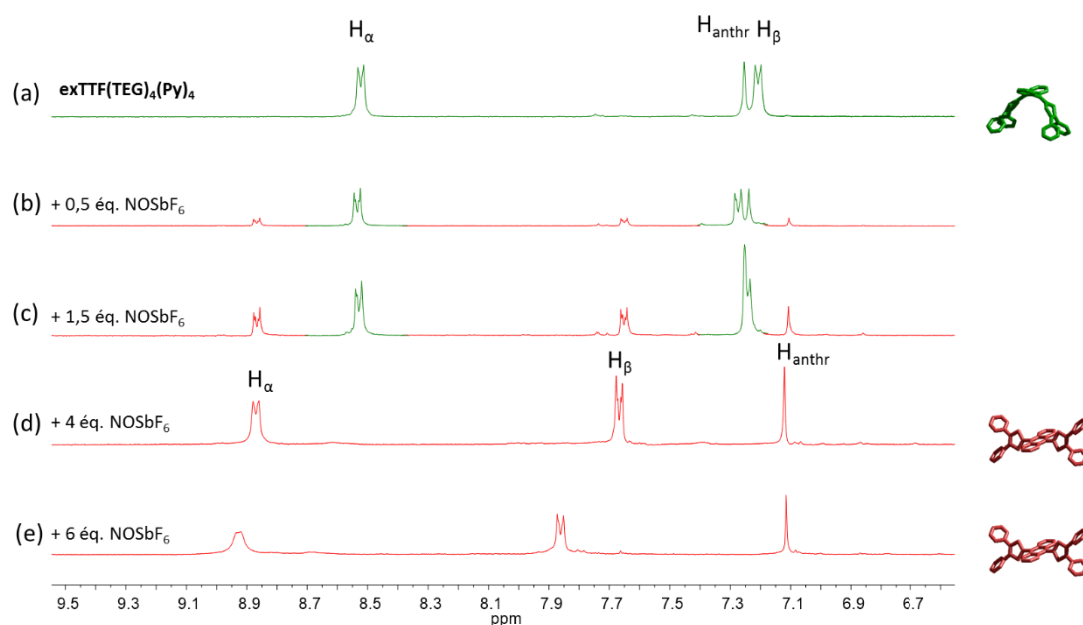


Figure 111 : Suivi RMN ^1H (CD_3CN) de l'oxydation progressive du ligand **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** ($C = 6,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de NOSbF_6 ($C = 1,29 \text{ mol.L}^{-1}$) : (a) ligand **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** , (b) 0,5 ; (c) 1,0 ; (d) 4,0 et (e) 6 équivalents de NOSbF_6 ajoutés.

Malgré les précautions prises (manipulation en boîte à gants, solvant deutéré distillé), il est possible qu'une partie du NOSbF_6 , très hygroscopique, se soit décomposée en présence d'eau. On peut noter que cette décomposition est de nature à provoquer une acidification du milieu et donc à générer la protonation des groupements pyridyles. Une autre hypothèse tient à l'aptitude décrite du cation nitrosonium à former un complexe avec les motifs pyridines.^{28,29,30,31} Notons par ailleurs que l'existence d'équilibres dans cette dernière complexation conduisent à des variations sur les $\Delta\delta(\text{H}_\alpha)$ et $\Delta\delta(\text{H}_\beta)$ (Figure 111d et e) lorsqu'un excès d'oxydant est ajouté à la solution.

On peut noter à ce stade que le spectre (d) correspond bien au ligand oxydé (ni protoné, ni complexé avec NO^+) comme l'a montré *a posteriori* une étude menée avec un oxydant organique (cf. § II.3.1.3).

Pour confirmer l'oxydation du ligand **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** par NOSbF_6 , une étude a été menée par spectrométrie de masse. Le spectre de masse ESI-FTICR a été enregistré après ajout de dix équivalents de NOSbF_6 (Figure 112). L'ion $[\text{exTTF(TEG)}_4(\text{Py})_4]^{2+}$, SbF_6^- ($m/z = 1571,3385$) est majoritaire et l'amas isotopique expérimental correspondant est conforme à l'amas isotopique théorique. Notons qu'à cette occasion la présence de NO complexé n'a pas été mise en évidence.

²⁸ G. A. Olah, J. A. Olah, N. A. Overchuk, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3373-3376.

²⁹ K. Y. Lee, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 237-245.

³⁰ B. Ringstrand, P. Kaszynski, V. G. Young, Z. Janoušek, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1166-1179.

³¹ P. I. Dron, unpublished work, Postdoctoral fellow **2009-2010**.

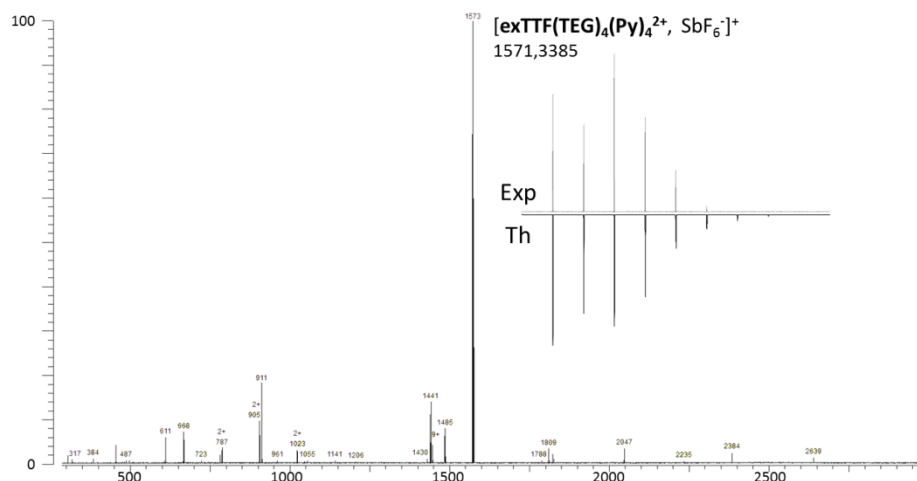


Figure 112 : Spectre de masse ESI-FTICR du ligand en présence de 10 équivalents de NOSbF_6 (CH_3CN , $C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Comparaison de l'amas isotopique expérimental (Exp) et théorique (Th).

Le caractère réversible de l'oxydation a été démontré par addition d'un excès de réducteur PTF sur l'espèce oxydée (Figure 113). Après 10 minutes (Figure 113c), l'apparition d'une nouvelle espèce est observée avec des signaux à $\delta(\text{H}_\alpha) = 8,64$, $\delta(\text{H}_\beta) = 7,59$ et $\delta(\text{H}_{\text{anthr}}) = 7,23$ ppm. Après 16h (Figure 113d), le ligand oxydé a totalement disparu. Néanmoins, les signaux observés ne correspondent pas au ligand de départ **exTTF(TEG)₄(Py)₄**. Il semblerait à ce stade que le ligand soit sous sa forme redox neutre mais que les pyridines soient restées protonées ou complexées avec NO^+ . L'ajout d'un excès de triéthylamine (Figure 113e) permet finalement de recouvrer le spectre d'origine de **exTTF(TEG)₄(Py)₄**, sans pour autant apporter de réponse quant à l'espèce intermédiaire, la triéthylamine pouvant en effet aussi bien jouer le rôle de base ou de réducteur.³²

³² S. F. Nelsen, P. J. Hintz, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7114-7117.

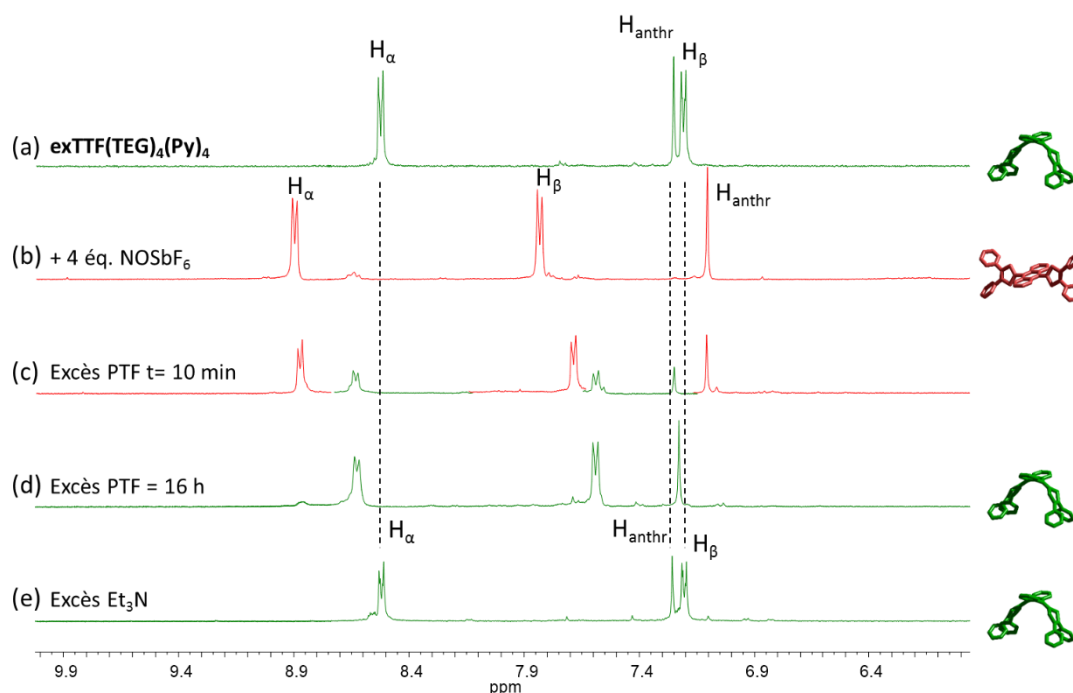


Figure 113 : Suivi RMN ^1H (CD_3CN) de l'oxydation puis réduction du ligand **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** : (a) **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** , (b) 4 équivalents de NOSbF_6 ajoutés, (c) 10 minutes après l'ajout d'un large excès de PTF ajouté, (d) après 16h à TA et (e) après l'ajout d'un excès de triéthylamine.

Le caractère réversible de l'oxydation chimique du ligand **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** étant validé, le comportement de la cage **AA9** lors du processus redox a ensuite été étudié.

II.3.1.2. Oxydation/réduction chimiques de la cage **AA9** avec NOSbF_6 /PTF

Le comportement de la cage **AA9** lors des processus d'oxydation et de réduction a été suivi par RMN ^1H (Figure 114) et RMN ^{31}P (Figure 116 et Figure 150 en Annexe 4 : RMN).

• Oxydation chimique de la cage **AA9**

L'ajout de deux équivalents d'oxydant conduit à la formation d'un nouveau produit ($\delta(\text{H}_{\alpha'}) = 8,81$ et $\delta(\text{H}_{\text{anthr}}) = 7,10$ ppm) dont les signaux sont représentés en rouge, le signal $\text{H}_{\beta'}$ étant quant à lui superposé avec ceux des phényles du complexe de palladium. Par ailleurs, une modification des signaux correspondant aux protons cyclopentadiényles (4,8–4,5 ppm) est observée. Lorsque quatre équivalents de NOSbF_6 sont ajoutés, les signaux correspondant au ligand dans la cage **AA9** ont totalement disparu (Figure 114c) et les signaux du complexe de palladium sont mieux résolus (7,9–7,5 et 4,8–4,5 ppm). L'ajout de six équivalents d'oxydant supplémentaire conduit à un déblindage des signaux H_{α} et H_{β} (Figure 114d). Ce dernier spectre est particulièrement intéressant puisqu'il correspond à la superposition des spectres du complexe $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$ et du ligand **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** après l'ajout de cinq équivalents d'oxydant (Figure 114d-f). Ce résultat indique que l'oxydation de la cage **AA9** entraîne son désassemblage.

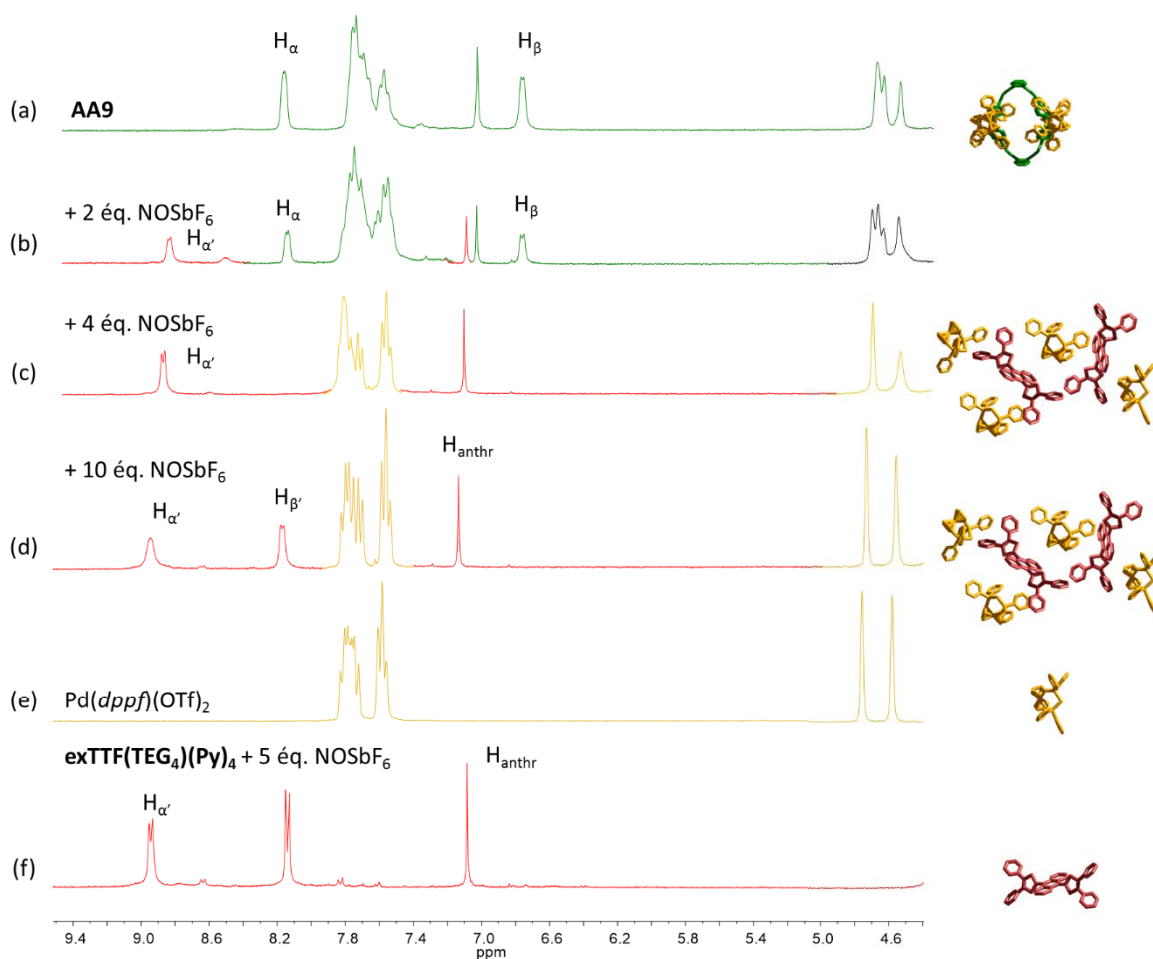


Figure 114 : Suivi RMN ^1H (CD₃CN) de l'oxydation de la cage **AA9** ($C = 3,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) par une solution de NOSbF_6 ($C = 1,28 \text{ mol.L}^{-1}$) : (a) **AA9**, (b) 2 ; (c) 4 ; (d) 10 équivalents de NOSbF_6 ajoutés (e) $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$ et (f) **exTTF(TEG₄)(Py)₄** après ajout de 5 équivalents de NOSbF_6 .

Ce résultat a été confirmé par une expérience de RMN DOSY réalisée après oxydation (Figure 115). La présence de deux bandes de diffusion indique que deux composés coexistent en solution avec des coefficients de diffusion $D = 6,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ et $D = 1,07 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Ces coefficients sont identiques à

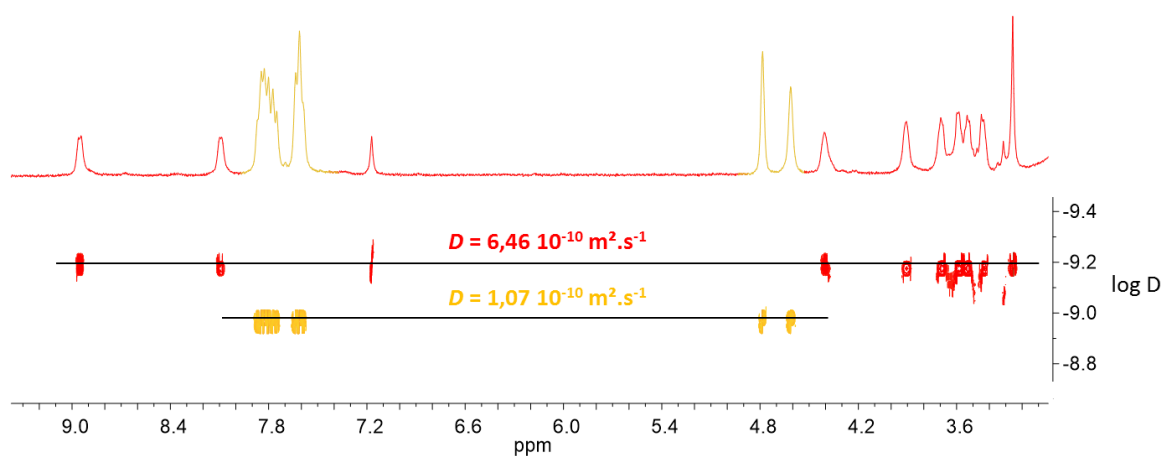


Figure 115 : RMN DOSY ^1H (CD₃CN) du mélange obtenu après l'ajout de 10 équivalents de NOSbF_6 sur **AA9**.

ceux observés pour le ligand oxydé et le complexe de $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$ considérés indépendamment (Figure 151 et Figure 152 en Annexe 4 : RMN).

Ces résultats sont importants car ils constituent une première preuve du désassemblage de la cage **AA9** par oxydation, libérant ainsi ses éléments constitutifs (ligand et complexe métallique). A ce stade, il est cependant difficile d'attribuer le mécanisme de désassemblage uniquement à l'oxydation. Il existe en effet la possibilité que la formation de la liaison Py-NO^+ soit à l'origine de ce désassemblage.

Il est intéressant de noter que l'étude de l'oxydation de la cage par RMN ^{31}P permet de faire le même constat en suivant le déplacement chimique du signal correspondant au complexe de $\text{Pd}(\text{II})$. Comme le montre la Figure 116, après oxydation de la cage avec dix équivalents de NOSbF_6 , un signal unique décalé vers de plus bas champs est observé ($\delta = 42,03$ ppm). Ce dernier correspond à celui du complexe $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$ ($\delta = 42,82$ ppm) (cf. Partie expérimentale).

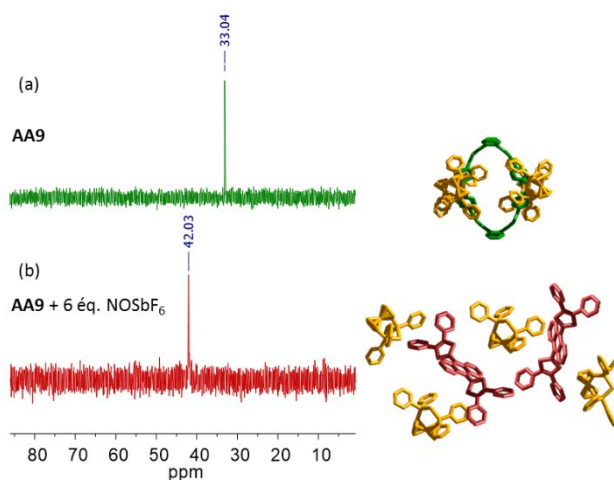


Figure 116 : Suivi RMN ^{31}P (CD_3CN) de l'oxydation de la cage **AA9** : (a) **AA9** et (b) après ajout de 10 équivalents de NOSbF_6 .

Des études en spectrométrie de masse ESI-FTICR ont également été réalisées après oxydation de la cage **AA9** par dix équivalents de NOSbF_6 (Figure 117). Le spectre se caractérise par la disparition des pics à $m/z = 1153$ (5+), $m/z = 1478$ (4+) et $m/z = 2021$ (3+), observés précédemment pour la cage **AA9** (cf. Chap. I § I.2.1) au profit de pics d'ions monochargés qui correspondent au ligand oxydé avec un contre-ion SbF_6^- ($[\text{exTTF}(\text{TEG})_4(\text{Py})_4]^{2+}$, SbF_6^-] $^+$, $m/z = 1571,3377$) ou TfO^- ($[\text{exTTF}(\text{TEG})_4(\text{Py})_4]^{2+}$, OTf^-] $^+$, 1485,3982) ainsi que par des ions correspondant au complexe $\text{Pd}(\text{dppf})$ ($[\text{Pd}(\text{dppf})^{2+}$, $\text{OTf}^-]$ $^+$, $m/z = 810,9574$) et ($[\text{Pd}(\text{dppf})^{2+}$, $\text{SbF}_6^-]$ $^+$, $m/z = 896,8999$). Ces résultats confirment ainsi ceux observés en RMN ^1H et RMN ^{31}P et démontrent que l'oxydation chimique de la cage conduit à son désassemblage.

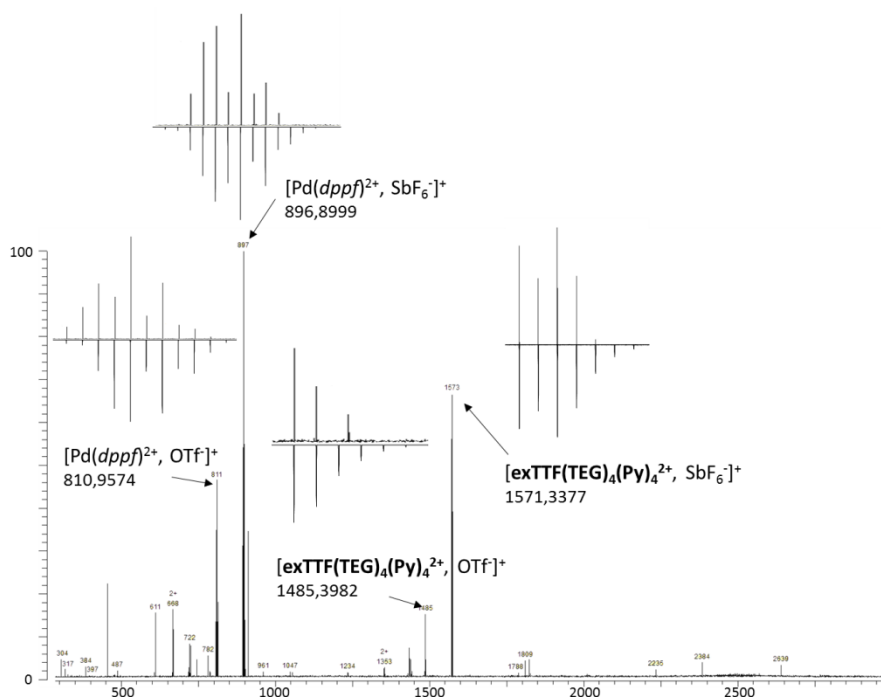


Figure 117 : Spectre de masse ESI-FTICR de la cage **AA9** après oxydation avec 10 équivalents de NOSbF_6 (CH_3CN , $C = 10^{-3} \text{ M}$). Comparaison des massifs isotopiques expérimentaux et théoriques.

- Réduction chimique de la cage **AA9**

La réduction a été réalisée en ajoutant un excès de PTF au mélange obtenu suite à l'oxydation de la cage **AA9** par quatre équivalents de NOSbF_6 (Figure 118). De manière remarquable, quatre heures après l'ajout du réducteur, la cage auto-assemblée est intégralement reformée comme le montre la Figure 118c. Ces résultats sont confortés par l'étude en RMN ^{31}P , avec l'obtention d'un singulet à 33,16 ppm après réduction qui est caractéristique de la cage **AA9** (Figure 150 en Annexe 4 : RMN).

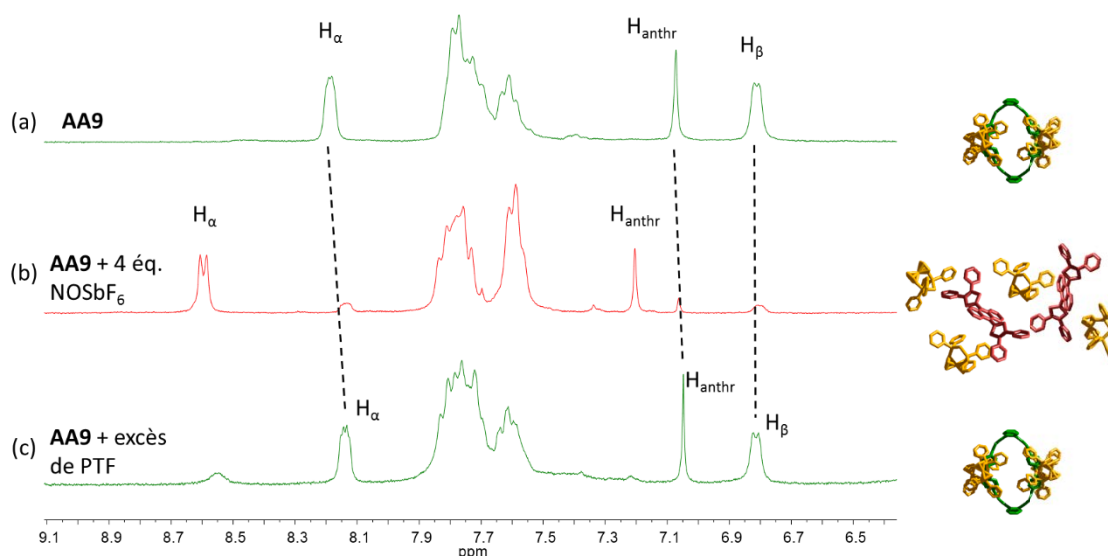


Figure 118 : Suivi RMN ^1H de l'oxydation puis réduction de la cage **AA9** : (a) **AA9**, (b) après l'ajout de 4 équivalents de NOSbF_6 et (c) 4h après l'ajout d'un excès de PTF.

Au bilan, ces résultats démontrent qu'il est possible de contrôler le processus de désassemblage/réassemblage de la cage **AA9** par un processus redox à l'aide du système NOSbF_6 /PTF. Néanmoins, le manque de reproductibilité et l'incertitude sur l'effet exercé par la présence des ions NO^+ dans le mécanisme de désassemblage ont conduit à étudier ce processus à l'aide d'un autre couple oxydant/réducteur chimiques.

II.3.1.3. Oxydation/réduction du ligand **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** et de la cage **AA9** avec le couple thianthrénum / tétrakis(diméthylamino)éthylène

Le thianthrénum ($\text{Th}^{•+}$) (Figure 119), radical cation du thianthrène (Th),^{22,33} a été sélectionné car 1) il possède un potentiel normal à $E = 0,86 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ (CH_3CN) très semblable à celui du NOSbF_6 et 2) il ne possède aucun site coordonnant susceptible d'interagir avec les unités pyridines.

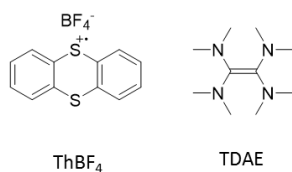


Figure 119 : Oxydant thianthrénum tétrafluoroborate et réducteur tétrakis(diméthylamino)éthylène.

Différents sels de thianthrénum peuvent être préparés par oxydation du thianthrène avec des sels de nitrosonium.^{34,35,36,37} Pour cette étude, le sel NOBF_4 a été sélectionné car le thianthrénum de tétrafluoroborate est stable à l'état solide, et donc facilement manipulable. Ce dernier a été synthétisé en suivant un protocole décrit dans la littérature et a ensuite été stocké sous atmosphère inerte (boîte

³³ O. Hammerich, V. D. Parker, *Electrochim. Acta* **1973**, 18, 537-541.

³⁴ F. Yu, V. L. Pecoraro, *Polyhedron* **2013**, 64, 99-105.

³⁵ H. J. Shine, B.-J. Zhao, J. N. Marx, T. Ould-Ely, K. H. Whitmire, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 9255-9261.

³⁶ M. S. Park, K. Ha Park, K. Jun, S. R. Shin, S. W. Oh, *J. Heterocyclic Chem.* **2002**, 39, 1279-1281.

³⁷ B. Boduszek, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5142-5143.

à gants). Néanmoins, cet oxydant qui requiert l'utilisation de solvants anhydres, présentent des signaux en RMN ^1H qui ne devraient toutefois pas gêner l'interprétation des résultats.

Les problèmes de reproductibilité rencontrés avec le couple précédent étaient observés lors de la phase de réduction. Un nouveau réducteur, le tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE) a alors été sélectionné.^{38,39,40,41} Ce composé présente deux processus d'oxydation à des potentiels normaux de $E^1 = -1,18\text{ V}$ (TDAE $^{\bullet+}$) et $E^2 = -1,01\text{ V}$ vs Fc/Fc $^+$ (TDAE $^{2+}$).⁴² Les signaux résiduels en RMN ^1H se situent dans la zone aliphatique, ils n'interféreront donc pas avec les signaux des composés étudiés.

Le processus d'oxydation/réduction du ligand **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** a été suivi par RMN ^1H (Figure 120) dans des conditions similaires à celles utilisées avec le couple NOSbF $_6$ /PTF.

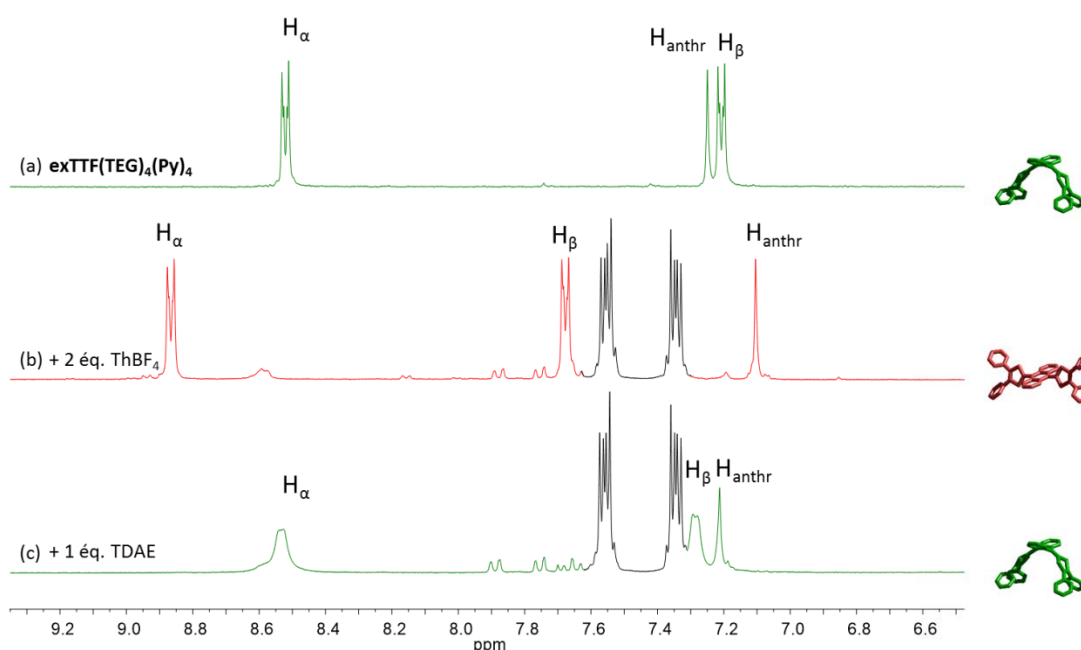


Figure 120 : Suivi RMN ^1H (CD_3CN) de l'oxydation puis réduction du ligand **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** ($C = 5,20 \cdot 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$) : (a) **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** , (b) 2 équivalents de $\text{Th}^{\bullet+}$ et (c) 1 équivalent de TDAE ajoutés.

L'ajout de deux équivalents de thianthréinium $\text{Th}^{\bullet+}$ permet l'oxydation complète du ligand avec l'apparition des signaux caractéristiques (Figure 120b, $\delta(\text{H}_\alpha) = 8,87$, $\delta(\text{H}_\beta) = 7,68$ et $\delta(\text{H}_{\text{anthr}}) = 7,10\text{ ppm}$), identiques à ceux observés avec le couple précédent (Figure 111d). Les signaux représentés en noir ($\delta = 7,6\text{-}7,3\text{ ppm}$) correspondent à la formation du thianthréne après réduction du thianthréinium. L'ajout d'un équivalent de TDAE à cette solution permet l'obtention du ligand neutre (Figure 120c, $\delta(\text{H}_\alpha) = 8,53$, $\delta(\text{H}_\beta) = 7,28$ et $\delta(\text{H}_{\text{anthr}}) = 7,21\text{ ppm}$). Il est à noter que la RMN ainsi obtenue ne correspond pas exactement à la RMN du ligand de départ, une explication possible tenant à la présence d'un nombre conséquent d'espèces pouvant interagir avec le ligand.

³⁸ G. Giuglio-Tonolo, T. Terme, M. Médebielle, P. Vanelle, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 6433-6435.

³⁹ M. Médebielle, K. Kato, W. R. Dolbier Jr, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 7871-7873.

⁴⁰ M. Kuroboshi, Y. Waki, H. Tanaka, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 3938-3942.

⁴¹ M. Mahesh, J. A. Murphy, F. LeStrat, H. P. Wessel, *Beilstein J. Org. Chem.* **2009**, 5, 1.

⁴² C. Burkholder, W. R. Dolbier, M. Médebielle, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 5385-5394.

La séquence d'oxydation / réduction a alors été appliquée à la cage **AA9** et suivie par RMN ^1H (Figure 121).

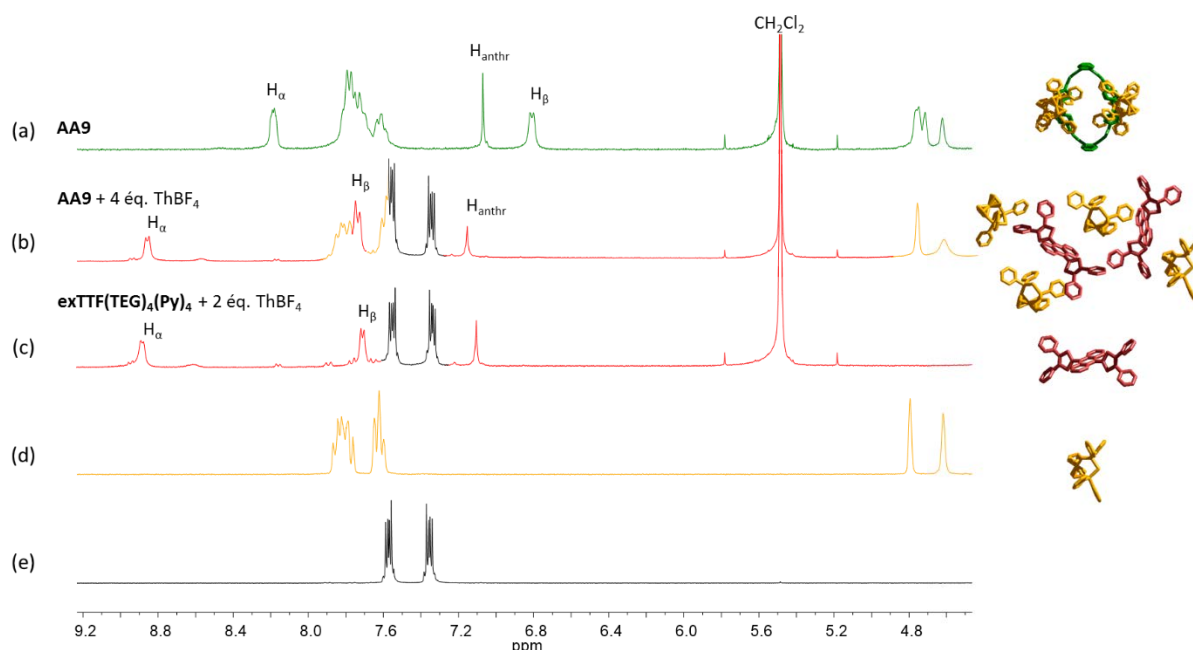


Figure 121 : Suivi RMN ^1H (CD_3CN) de l'oxydation de la cage **AA9** ($C = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) avec Th^{*+} : (a) **AA9**, (b) après ajout 4 équivalents de Th^{*+} . Pour références : spectres RMN ^1H : (c) du ligand **exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$** oxydé avec 2 équivalents de Th^{*+} , (d) du complexe $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$ et (e) du thianthrène.

L'ajout de quatre équivalents de thianthrénium sur une solution de cage **AA9** dans l'acétonitrile entraîne comme précédemment son désassemblage comme l'illustre le spectre RMN ^1H (Figure 121b). Celui-ci correspond en effet à la superposition des spectres correspondant au ligand oxydé [**exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$] $^{2+}$ (Figure 121c), au complexe de $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$ (Figure 121d) et au thianthrène formé lors de la réaction redox (Figure 121e).**

La RMN DOSY ^1H du mélange obtenu (Figure 122) confirme cette observation, avec la présence de trois bandes de diffusion correspondant au ligand oxydé ($D = 6,17 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), au complexe $\text{Pd}(\text{dppf})$ ($D = 8,13 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) et au thianthrène ($D = 2,29 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$).

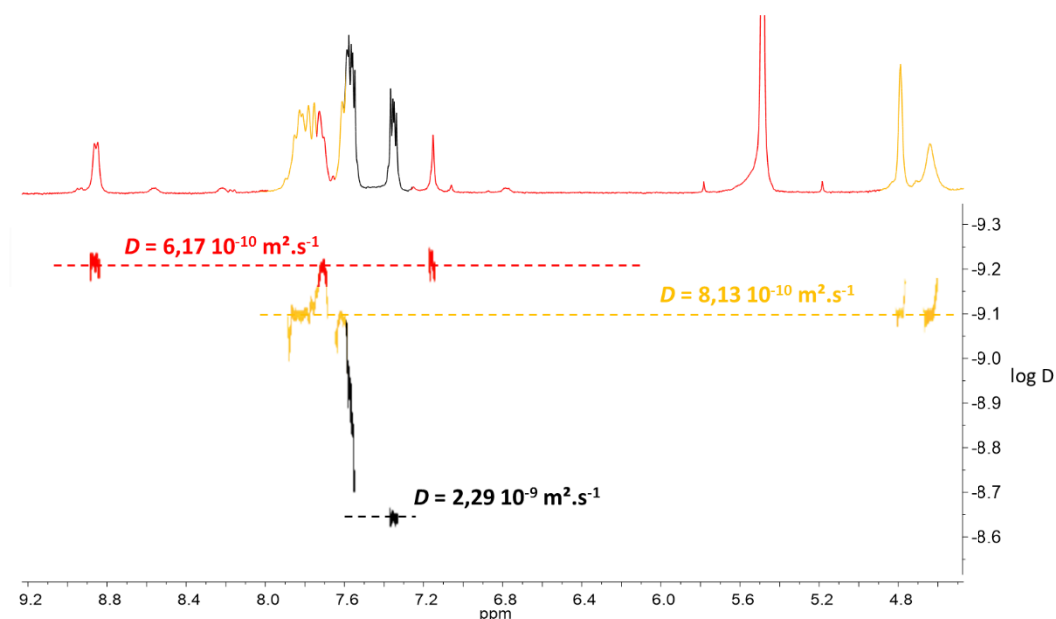


Figure 122 : RMN DOSY ^1H (CD_3CN) du mélange après oxydation de la cage **AA9** avec 4 éq. de $\text{Th}^{\bullet+}$.

Deux équivalents de TDAE ont ensuite été ajoutés au mélange résultant de l'oxydation de la cage **AA9**. Les déplacements chimiques observés en RMN ^1H ($\delta(\text{H}_\alpha) = 8,18$, $\delta(\text{H}_{\text{anthr}}) = 7,01$ et $\delta(\text{H}_\beta) = 7,73$ ppm) (Figure 123c) ainsi que les coefficients de diffusion ($D = 5,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) extraits de RMN DOSY ^1H (Figure 123d) sont en accord avec le réassemblage de la cage (Figure 123).

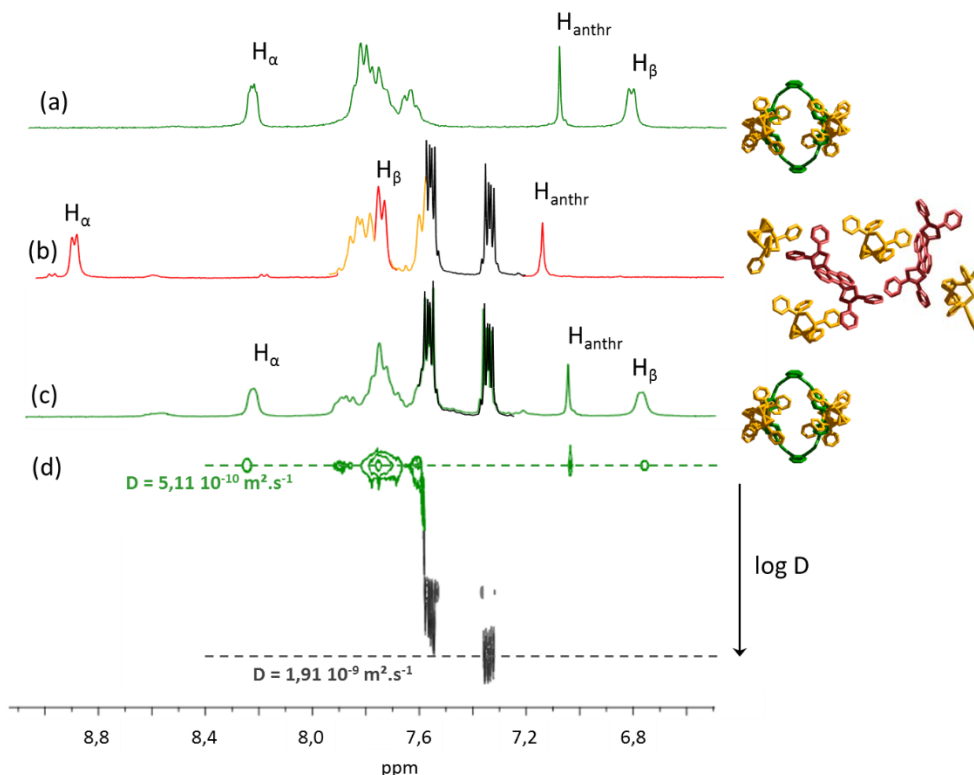


Figure 123 : Suivi RMN ^1H (CD_3CN) de l'oxydation ($\text{Th}^{\bullet+}$) puis de la réduction (TDAE) de la cage **AA9** ($C = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : (a) **AA9**, (b) après ajout de 4 équivalents de $\text{Th}^{\bullet+}$, (c) après ajout de 2 équivalents de TDAE, (d) RMN DOSY ^1H correspondant à (c).

L'oxydation et la réduction de la cage **AA9** a également été suivi par RMN ^{31}P (Figure 124). Après l'ajout de quatre équivalents de $\text{Th}^{\bullet+}$ sur la cage **AA9** ($\delta = 33,04$; Figure 124a), un nouveau signal à $\delta = 41,19$ ppm (Figure 124b) correspondant au complexe $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$, est observé. La réduction par l'ajout de

deux équivalents de TDAE a permis d'obtenir à nouveau le signal caractéristique de la cage ($\delta = 33,11$ ppm ; Figure 124c).

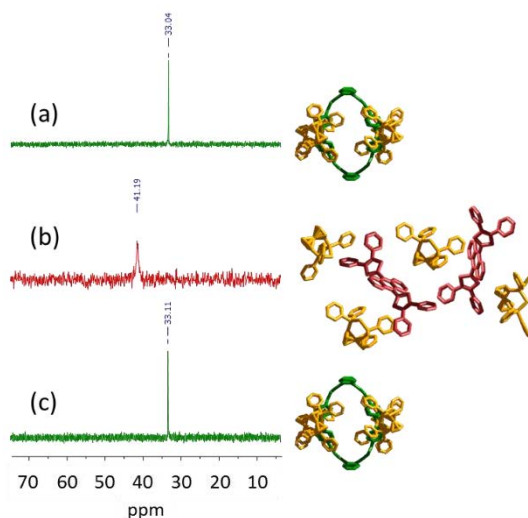


Figure 124 : Suivi RMN ^{31}P (CD_3CN) de l'oxydation (Th^{4+}) puis de la réduction (TDAE) de la cage **AA9** ($C = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) : (a) **AA9**, (b) après ajout de 4 équivalents de Th^{4+} et (c) après ajout de 2 équivalents de TDAE.

L'étude de l'oxydation et de la réduction de la cage **AA9** à l'aide du couple $\text{ThBF}_4/\text{TDAE}$ a permis, en s'affranchissant de la présence des ions NO^+ et/ou H^+ (cf. couple $\text{NOSbF}_6/\text{PTF}$), de démontrer que le processus de désassemblage réversible était contrôlé uniquement par le stimulus redox.

Notons que l'oxydation chimique du ligand entraîne non seulement un changement de sa géométrie, mais aussi de sa charge. Cette dernière est également susceptible de participer au processus de désassemblage de la cage, en provoquant une diminution de l'affinité entre le ligand et le complexe de Pd(II) par répulsions électrostatiques mais aussi en diminuant le caractère donneur du doublet de l'azote des groupements pyridyles.

Finalement, le processus réversible de désassemblage de la cage **AA9** par oxydation puis réduction a été appliqué au système hôte/invité ($\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$) $_2$ -**AA9** (cf. Chap. III § I.2.2).

II.3.1.4. Étude du relargage contrôlé de $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ par oxydation et réduction de la cage

Le relargage contrôlé d'invités dans le domaine des cages auto-assemblées est l'objet d'un intense intérêt ces toutes dernières années (cf. Chap I. § II.3).^{43,44,45,46,47,48,49,50}

L'étude du relargage a été menée dans notre cas avec les deux systèmes oxydant/réducteur détaillés plus haut ($\text{NOSbF}_6/\text{PTF}$ et $\text{ThBF}_4/\text{TDAE}$) et les résultats obtenus sont similaires. Une réserve concerne néanmoins le manque de reproductibilité des résultats avec le système $\text{NOSbF}_6/\text{PTF}$, imputable aux

⁴³ A. J. McConnell, C. S. Wood, P. P. Neelakandan, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7729-7793.

⁴⁴ M. Liu, L. Zhang, T. Wang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7304-7397.

⁴⁵ W. Cullen, K. A. Thomas, C. A. Hunter, M. D. Ward, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4025-4028.

⁴⁶ Q. Gan, T. K. Ronson, D. A. Vosburg, J. D. Thoburn, J. R. Nitschke, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1770-1773.

⁴⁷ N. Kishi, M. Akita, M. Yoshizawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3604-3607.

⁴⁸ S. Turega, W. Cullen, M. Whitehead, C. A. Hunter, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8475-8483.

⁴⁹ S. Yi, V. Brega, B. Captain, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10295-10297.

⁵⁰ M. Yoshizawa, K. Kumazawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13456-13457.

mêmes raisons que celles décrites pour le désassemblage de la cage. Dans la suite de ce manuscrit ne seront donc présentés que les résultats obtenus avec le couple $\text{ThBF}_4/\text{TDAE}$.

Nous avons montré que la cage **AA9** présentait une bonne affinité pour $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ et que deux anions sont complexés par récepteur (Chap. III, § I.2.2). L'étude de la libération contrôlée a donc été réalisée sur une solution de cage **AA9** en présence de deux équivalents de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ et suivi par RMN ^{19}F dans l'acétonitrile deutéré (Figure 125).

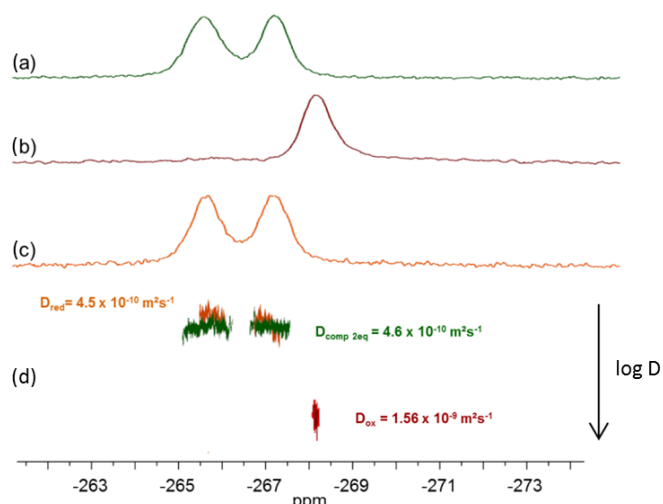


Figure 125 : Suivi RMN ^{19}F (CD_3CN) de l'oxydation/réduction de $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ par **AA9** ($C = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) : (a) $\text{AA9} \subset (\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-})_2$, (b) après ajout de 4 équivalents de ThBF_4 , (c) après ajout de 2 équivalents de TDAE , et (d) RMN ^{19}F DOSY superposées correspondant à (a), (b) et (c).

Lorsque quatre équivalents de l'oxydant ThBF_4 sont ajoutés au complexe $(\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-})_2 \subset \text{AA9}$ (Figure 125a), la disparition des signaux caractéristiques à $\delta = -265,4$ et $\delta = -267,2$ ppm est observée et un signal unique apparaît à $\delta = -268,4$ ppm (Figure 125b) proche de celui correspondant à l'anion libre ($\delta = -269,5$ ppm, voir commentaire ci-dessous) (Figure 125d). D'autre part, l'augmentation significative du coefficient de diffusion associé à ce nouveau signal observé en RMN DOSY ^{19}F ($D = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), similaire au coefficient observé pour $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ de départ ($D = 1,23 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (cf. Figure 153 en Annexe 4 : RMN), démontre que l'invité est libéré après désassemblage de la cage. L'ajout de deux équivalents du réducteur TDAE à cette solution, permet le réassemblage spontané de l'ensemble du système hôte-invité comme l'indique d'une part le spectre RMN ^{19}F (Figure 125c), qui révèle la restauration des deux signaux caractéristiques des anions complexés et d'autre part le spectre DOSY qui présente des coefficients de diffusions identiques à l'espèce $(\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-})_2 \subset \text{AA9}$ (Figure 125d).

Notons toutefois que le déplacement chimique du signal de l'anion libéré ($\delta = -269,6$ ppm ; Figure 125b) est différent de celui correspondant au sel $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ seul en solution ($\delta = -268,4$ ppm ; Figure 96a). Ceci s'explique par la différence significative de l'environnement ionique entre ces deux solutions. Après réduction, les ions $\text{Pd}(\text{dppf})^{2+}$ et $\text{exTTF}(\text{TEG})_4(\text{Py})_4^{2+}$ sont susceptibles d'interagir avec $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ modifiant ainsi potentiellement les paires d'ions en interaction. Pour étayer cette hypothèse un excès de KOTf a été ajouté au mélange issu du désassemblage de $(\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-})_2 \subset \text{AA9}$ (Figure 126). L'ajout progressif de KOTf se traduit par un glissement à haut-champ du signal de $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ jusqu'à une valeur très proche de celle de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ pur en solution dans l'acétonitrile deutéré (Figure 126i).

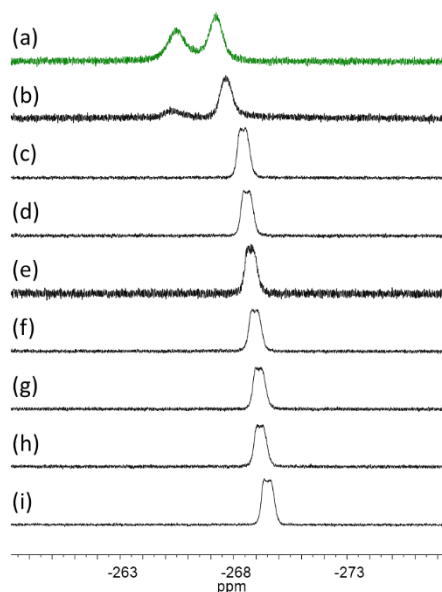


Figure 126 : Suivi RMN ^{19}F du mélange $[(\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-})_2\text{C}\text{AA9} + \text{ThBF}_4] (\text{CD}_3\text{CN})$: (a) [complexe initial $(\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12})_2\text{C}\text{AA9}$, (b) après ajout de 4 équivalents de ThBF_4 , (c) après ajout de 4 ; (d) 8 ; (e) 25 ; (f) 50 ; (g) 100 ; (h) 150 équivalents de KOTf ajoutés ; (i) $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$.

Au bilan, il a été démontré par des études en RMN ^1H , ^{19}F , DOSY ^{19}F et spectrométrie de masse, que l'édifice **AA9** permet la complexation de substrats variés, qu'ils soient neutres ou chargés. Les propriétés singulières de cet édifice aux parois riches en électrons a également permis de démontrer pour la première fois que le contrôle de l'encapsulation par une cage auto-assemblée peut s'opérer sous l'action d'un stimulus redox.⁵

II.4. Cas du dianion PtCl_4^{2-}

La preuve de concept d'une libération contrôlée par voie redox étant démontrée, d'autres invités de référence ont été testés, dont l'anion PtCl_4^{2-} , précurseur de nombreuses molécules à propriétés anticancéreuses.^{51,52,53,54}

L'ajout de K_2PtCl_4 à la solution de cage **AA9** dans l'acétonitrile deutéré donne un résultat inattendu puisqu'un désassemblage de la cage semble être observé, illustré par des spectres ^1H et ^{31}P correspondant à des mélanges (Figure 127).

⁵¹ N. J. Wheate, S. Walker, G. E. Craig, R. Oun, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8113-8127.

⁵² J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 1303-1312.

⁵³ R. A. Alderden, M. D. Hall, T. W. Hambley, *J. Chem. Educ.* **2006**, 83, 728.

⁵⁴ E. R. Jamieson, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2467-2498.

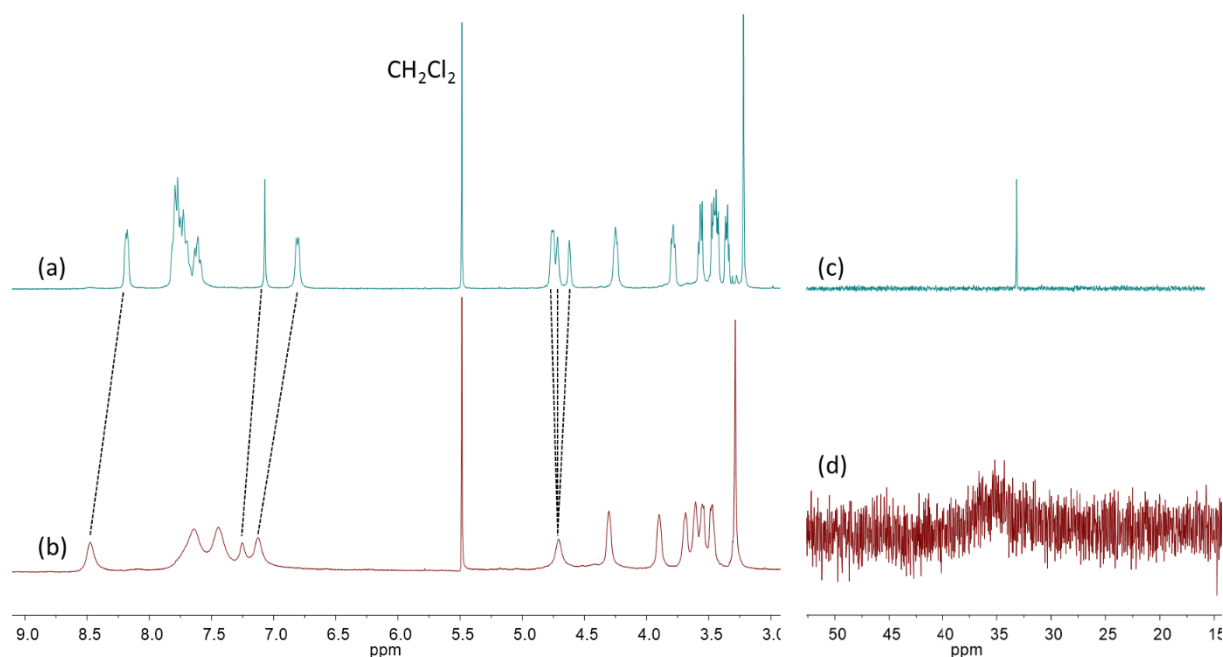


Figure 127 : (a) Spectre RMN ^1H et (c) spectre RMN ^{31}P de la cage de départ **AA9** et (b) (d) spectres après ajout de K_2PtCl_4 .

Des monocristaux ont été obtenus par diffusion de vapeur de diisopropyl éther dans une solution d'acétonitrile contenant le mélange. L'analyse de la diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure d'une espèce inattendue correspondant au ligand oxydé (**exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$ $^{2+}$, 2K^+**)(TfO^-) $_4$) (Figure 128), la cristallisation étant favorisée par la présence des cations K^+ qui rigidifient les chaînes TEG.

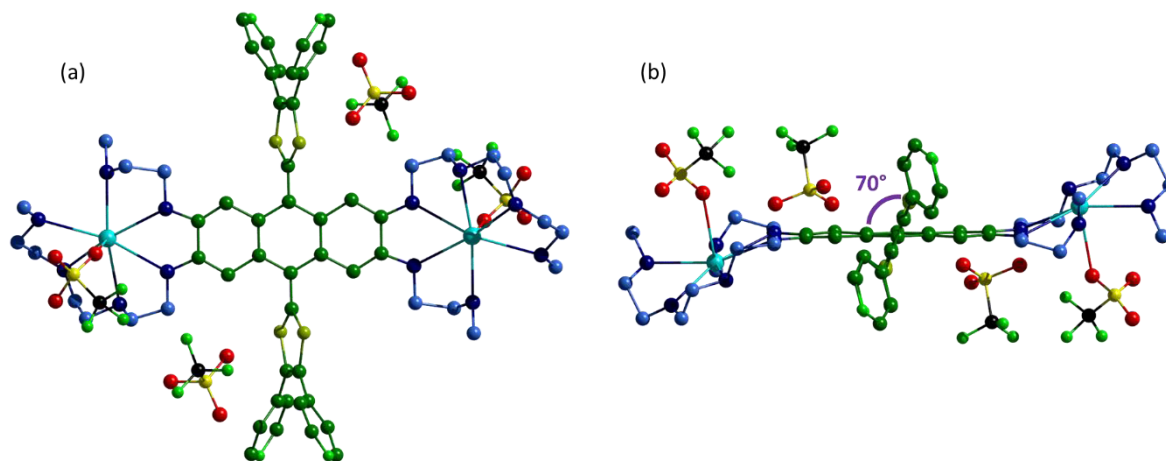


Figure 128 : Structure rayons-X du sel (**exTTF(TEG) $_4$ (Py) $_4$ $^{2+}$, 2K^+**)(TfO^-) $_4$ correspondant au ligand oxydé ; (a) vue perpendiculaire au plan anthracène ; (b) vue latérale.

La molécule cristallise en présence de quatre contre-ions triflates et la géométrie du dication organique est très proche de celle observée pour **exTTF(4-Py) $_4$ (PF $_6$) $_2$** obtenu par électrocristallisation (§ II.1) avec un angle dièdre de 70° entre les unités 1,3-dithioliums et le plan formé par l'anthracène.

L'obtention de cette forme oxydée du ligand n'a à ce jour pas été expliquée.

II.5. Cas de la cage neutre **AA12**

Dans le cadre d'une ANR JCJC (BOMBER) qui a débuté au laboratoire en mars 2015, le Dr. György Szalóki poursuit l'étude entamée sur la cage neutre **AA12** décrite dans le Chapitre II (§ II.2.4). Il s'agit en

particulier de comparer les propriétés de reconnaissance de cette cage par rapport à son homologue chargé **AA9**. L'objectif est de mettre en évidence que l'absence de charges sur les centres métalliques tapissant la cavité de ces édifices permet d'améliorer les propriétés d'encapsulation, notamment avec des invités neutres polyaromatiques (Schéma 38). Les interactions de chacune des cages **AA9** et **AA12** avec le coronène, le pérylène, le triphénylène et le pyrène ont ainsi été étudiées par RMN ^1H et par RMN DOSY, puis comparées.

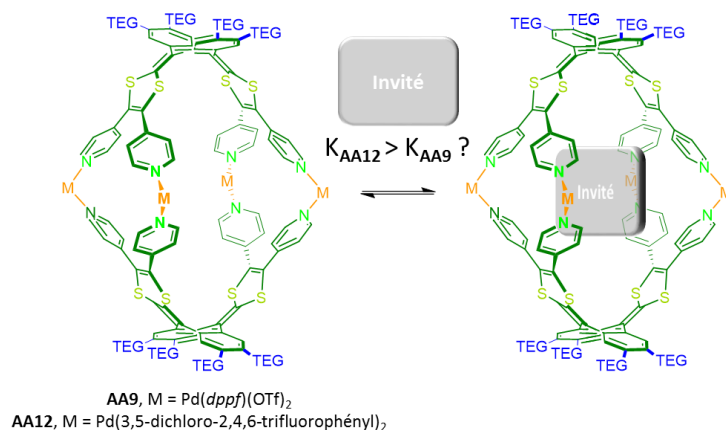


Schéma 38 : Complexation d'invité dans les cages **AA9** et **AA12**.

Le résultat le plus significatif a été obtenu avec le coronène, qui est donc l'exemple qui est détaillé par la suite. Le solvant utilisé pour les mesures est un mélange nitrométhane/chloroforme 1/1 car il permet de solubiliser les deux édifices auto-assemblés cationique (**AA9**) et neutre (**AA12**). En effet, la cage **AA9** est soluble dans les solvants polaires comme le nitrométhane ou l'acétonitrile alors que la cage **AA12** est soluble dans des solvants moins polaires comme le dichlorométhane ou le chloroforme.

Un équivalent de coronène a été ajouté respectivement à une solution de **AA9** et de **AA12**. Les spectres RMN ^1H montrent dans chaque cas des modifications (Figure 129e et f) par rapport à la cage de départ (Figure 129a et b). Dans le cas de la cage chargée **AA9**, le spectre n'est que peu modifié, avec un léger décalage vers de plus hauts champs des signaux des protons des pyridines et de l'anthraquinone. Au contraire, dans le cas de la cage neutre **AA12**, un changement important est observé. Les signaux correspondant aux protons des pyridines sont blindés de plus de 1 ppm et le signal du coronène de 0,2 ppm. Ce comportement indique qu'une forte interaction intervient entre la cage neutre **AA12** et le coronène. La formation d'un complexe 1/1 a été confirmée par une courbe de Job, ce qui a permis d'utiliser la RMN DOSY pour calculer en une seule expérience la constante d'association $K_a = 2,59 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$ (coronène). Les résultats obtenus pour l'ensemble des autres invités polyaromatiques sont représentés dans le Tableau 2.

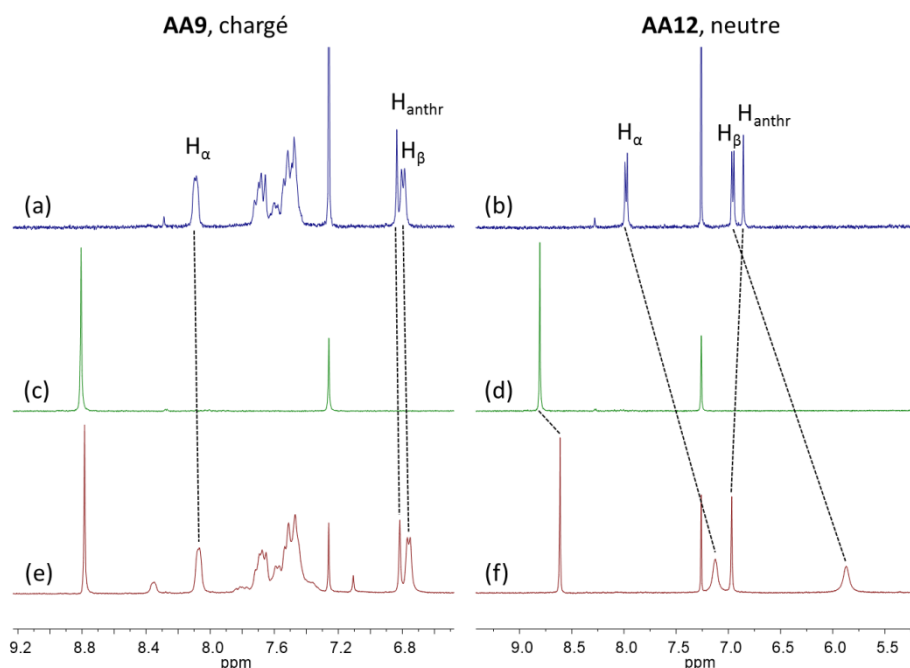
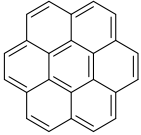
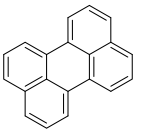
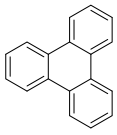
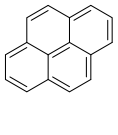


Figure 129 : Suivi RMN ^1H lors de l'ajout d'un équivalent de coronène aux cages **AA9** et **AA12** ($\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CDCl}_3$, 1/1) : (a) **AA9**, (b) **AA12**, (c) et (d) coronène, (e) **AA9** en présence d'un équivalent de coronène et (f) **AA12** en présence d'un équivalent de coronène.

Tableau 2 : Résumé des constantes d'association (K_a en M^{-1}) mesurées par RMN DOSY (**AA9** et **AA12**). [a] Dans ce cas, la superposition des signaux RMN du pérylène et de la cage **AA9** n'a pas permis de déterminer un coefficient de diffusion par RMN DOSY.

Invités	 Coronène	 Pérylène	 Triphénylène	 Pyrène
AA9 (M^{-1}) (octacationique)	$K_a = 1,72 \cdot 10^2$	$K_a = \text{N/D [a]}$	$K_a = 29$	$K_a = 0$
AA12 (M^{-1}) (neutre)	$K_a = 2,59 \cdot 10^4$	$K_a = 3,9 \cdot 10^3$	$K_a = 3,0 \cdot 10^2$	$K_a = 90$

Il ressort de cette étude que la plus forte affinité entre la cage hôte et l'invité est observée dans le cas du coronène avec la cage **AA12**. En comparant les propriétés de complexation d'un même invité pour les deux cages, il est remarquable de noter que les constantes d'association calculées sont toujours plus élevées dans le cas de la cage neutre **AA12** que dans le cas de la cage chargée **AA9**, avec parfois plusieurs ordres de grandeur de différence. Ces résultats s'expliquent probablement par deux phénomènes : 1) l'absence de charges sur les centres métalliques de **AA12** permet de supprimer les répulsions électrostatiques entre métal et invité, et 2) l'absence de contre ions, ici triflate, à proximité des cations métalliques qui encombrant la cavité. Si la nature des interactions mises en jeu nécessite encore un approfondissement, notamment en variant la structure des invités, ces résultats préliminaires mettent en évidence l'importance de l'état de la charge de la cavité dans le contrôle des propriétés de complexation. Ces systèmes **AA9** et **AA12**, de même forme, constituent à cet égard une opportunité originale pour mener une telle étude.

Des cristaux du complexe coronène-**AA12** ont été obtenus par cristallisation spontanée à température ambiante dans le tube RMN ($\text{CD}_3\text{NO}_2/\text{CDCl}_3$, 1/1). L'analyse de la diffraction des rayons-

X a permis d'en déterminer la structure à l'état solide (Figure 130). Le motif coronène se situe au cœur de la cavité hydrophobe formée par **AA12**. L'ajustement de la cavité au motif coronène se traduit par une déformation sensible de la cavité qui devient ovoïde, par rapport à celle de la cage libre (coronène⊂**AA12** : 10,7 Å x 16,2 Å ; **AA12** : 13,2 Å x 15,0 Å). Ce changement conformationnel illustre le caractère flexible assez inattendu de cette cage.

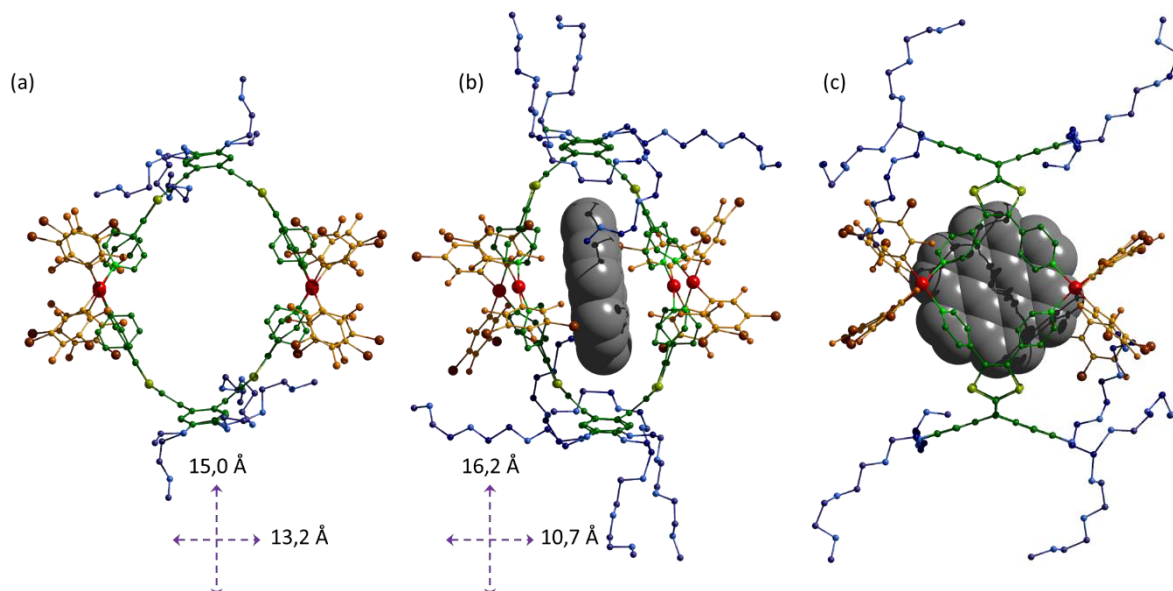


Figure 130 : Structure rayons X de (a) **AA12** et de coronène⊂**AA12** : (b) vue dans l'axe du coronène et (c) vue de face par rapport au coronène. Pour plus de clarté, les hydrogènes ont été omis. Les dimensions sont celles des cavités.

Des études complémentaires sont programmées en spectroscopie de fluorescence afin d'étudier les conséquences de la complexation sur les propriétés optiques des invités polyaromatiques. Par ailleurs, une étude visant à cerner le comportement de cette cage lors d'une séquence d'oxydation/réduction est programmée.

III. Conclusion du chapitre

- Propriétés de complexation

La première partie de ce chapitre a mis en avant les bonnes propriétés de complexation de la cage **AA9** (cf. § I.2), notamment envers un invité neutre (le pérylène (1 : 1), $K_a = 4,6 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$, nitrométhane), démontrées par RMN ^1H et RMN DOSY. Cette cage (**AA9**) est également capable de complexer un substrat chargé, l'anion $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ (1 : 2). Dans ce dernier cas, la complexation a été démontrée en solution par RMN ^1H , RMN ^{19}F , RMN DOSY ^{19}F ainsi que par spectrométrie de masse FTICR. La structure RX du complexe à l'état solide est également décrite.

- Libération d'invité

Dans la deuxième partie de ce chapitre, le désassemblage/réassemblage réversible de la cage **AA9** a été démontré à travers l'étude de séquences d'oxydation/réduction chimiques et un suivi par RMN ^1H , RMN ^{31}P , RMN DOSY et spectrométrie de masse FTICR (cf. § II.3). La libération de l'invité $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ a par ailleurs été présentée par une étude menée en RMN ^{19}F et RMN DOSY ^{19}F (cf. § II.3.1.4).

Une extension de cette étude (volets assemblage et complexation) au cas d'une cage neutre a été réalisée (cf. § II.5). Cette dernière offre l'opportunité d'une étude comparative des propriétés complexantes d'une cavité chargée (**AA9**) et d'une cavité neutre (**AA12**) de géométries identiques. Les

constantes d'association à l'égard de substrats polyaromatiques s'avèrent sensiblement supérieures dans le cas de la cage neutre.

Synthèse, Conclusion Générale et Perspectives

Synthèse, Conclusion Générale et Perspectives

Cette dernière partie résume l'ensemble des résultats obtenus et propose quelques perspectives pour de nouveaux développements.

La synthèse de ligands électroactifs intégrant divers squelettes riches en électrons a été réalisée. Ces derniers ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques usuelles, par électrochimie et, pour certains d'entre eux, par diffraction des rayons-X.

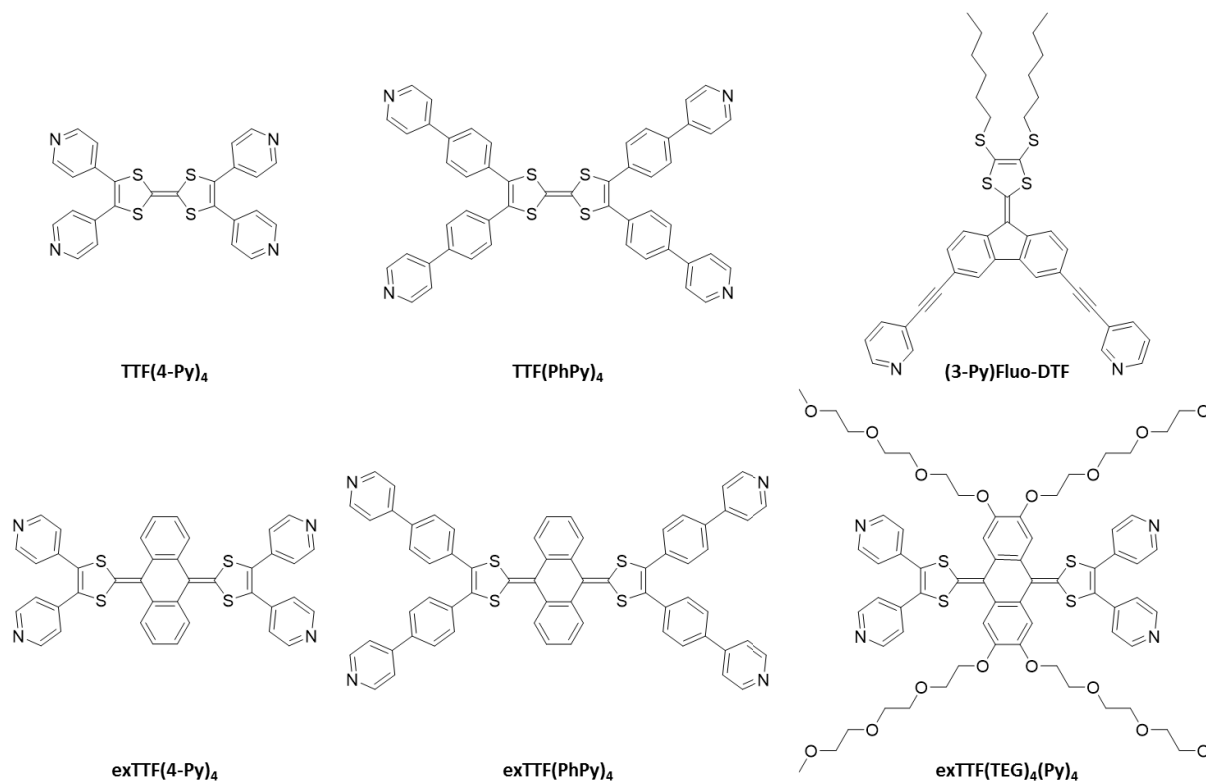
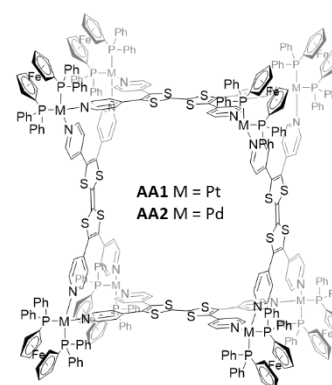
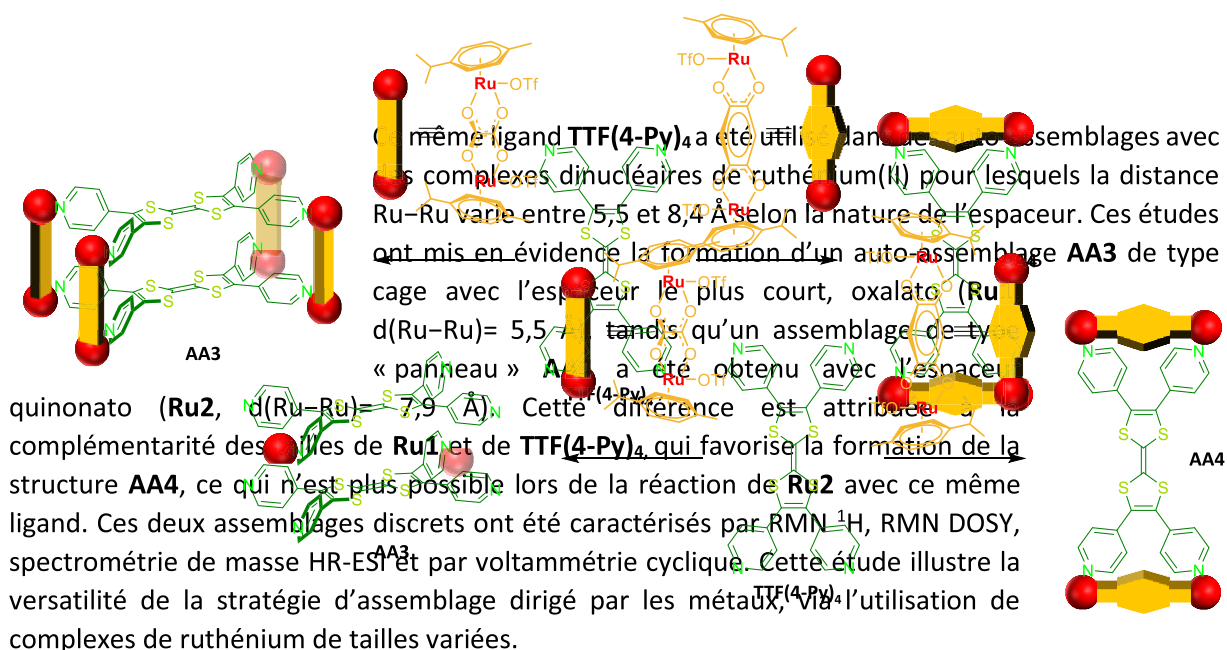


Figure 131 : Structures des ligands utilisés pour la construction de cages métalla-assemblées.

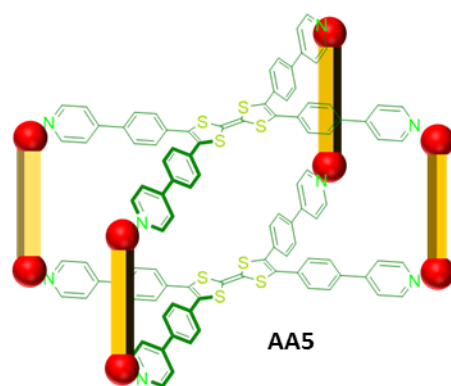
- A partir d'un ligand à base TTF :

Le ligand **TTF(4-Py)₄** a permis la synthèse de différents édifices auto-assemblés discrets. Notamment, son assemblage avec des complexes métalliques Pt(II) et Pd(II) entraîne la formation des prismes **AA1** (M = Pt) et **AA2** (M = Pd) dont les propriétés électrochimiques sont bien définies. Ces assemblages ont été caractérisés par RMN ¹H, ³¹P, DOSY et par spectrométrie de masse (HR-ESI). Leur comportement électrochimique montre que le caractère donneur- π est conservé malgré la coordination des métaux et est typique de dérivés du TTF (oxydation à bas potentiel et deux vagues réversibles successives d'oxydation). Cet ensemble permet donc de générer réversiblement seize charges positives sur la périphérie de la cavité.



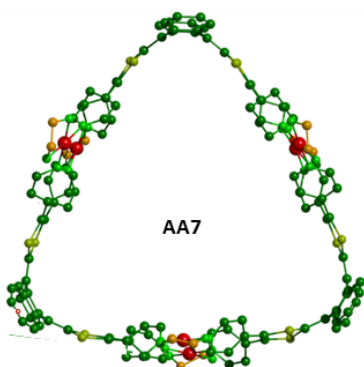


Une extension de cette dernière étude a été réalisée avec pour objectif de favoriser la formation de cages au détriment d'assemblages de type « panneau ». Pour ce faire, un ligand spatialement plus étendu a été conçu (**TTF(PhPy)₄**). Ce dernier, caractérisé notamment par diffraction des rayons-X, a permis l'obtention du nouvel assemblage **AA5** ciblé, par interaction avec le complexe diruthénium **Ru3**. Cet assemblage a été caractérisé par RMN ¹H, DOSY, spectrométrie de masse FTICR. Les études préliminaires par voltammétrie cyclique ne permettent pas à ce stade de rationaliser le comportement électrochimique de cette cage. Cette étude illustre, en complément de la précédente (préparation de **AA3**), la versatilité de la stratégie qui, par un choix adapté des géométries des deux partenaires (ligand et complexe métallique), permet d'atteindre des cages de tailles et de formes variées.

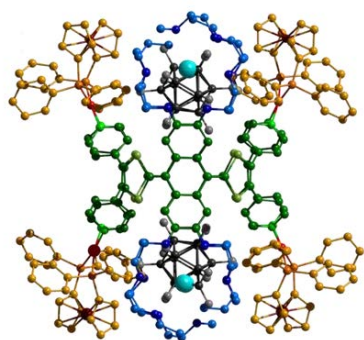


- A partir de ligands à base exTTF :

La construction de cages auto-assemblées à partir de ligands à base **exTTF** constitue une approche prometteuse au vu des propriétés redox singulières de ce motif. En effet, l'oxydation de ce dernier induit un changement géométrique important de la structure, qui évolue d'une forme de type « papillon » à une forme dépourvue de toute contrainte stérique.



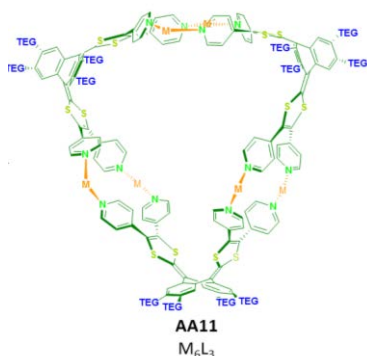
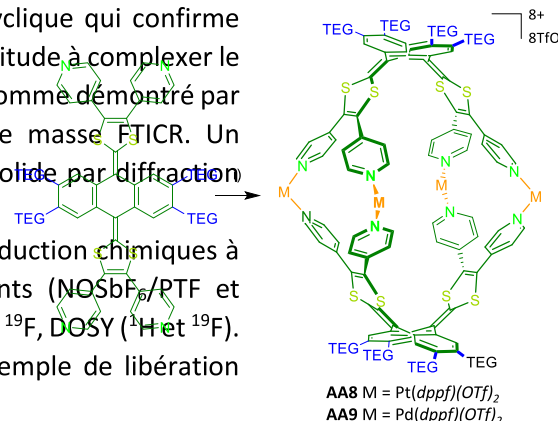
Le ligand **exTTF(4-Py)₄** a permis notamment la synthèse de la cage **AA7** de type M₆L₃, par assemblage avec le complexe Pd(II)(*en*). Cette structure a été caractérisée par RMN ¹H, DOSY, spectrométrie de masse HR-ESI et également par diffraction des rayons-X. Le comportement électrochimique est conservé par rapport au ligand de départ avec un décalage vers de plus haut potentiels de la vague d'oxydation à deux fois un électron. Le milieu dans lequel la cage **AA7** est soluble, le DMSO, est quant à lui trop compétitif pour envisager la complexation de substrats neutres ou ioniques.



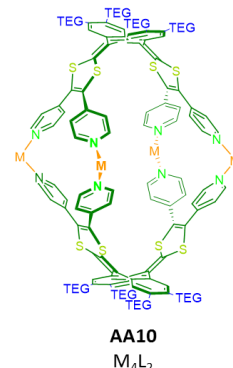
(B₁₂F₁₂)₂⁻·AA9

son caractère redox-actif. Elle présente une bonne aptitude à complexer le pérylène ($K_a = 4,6 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$, nitrométhane) ou K₂B₁₂F₁₂ comme démontré par RMN ¹H, ¹⁹F, DOSY (¹H et ¹⁹F) et spectrométrie de masse FTICR. Un complexe (K₂B₁₂F₁₂)₂⁻·AA9 a été caractérisé à l'état solide par diffraction des rayons-X.

La libération réversible de l'invité par oxydation et réduction chimiques à l'aide de deux systèmes oxydant/réducteur différents (NOSbF₆/PTF et ThBF₄/TDAE) a été démontrée en solution par RMN ¹H, ¹⁹F, DOSY (¹H et ¹⁹F). Cette preuve de concept correspond au premier exemple de libération d'un invité par stimulus redox sur la cage.

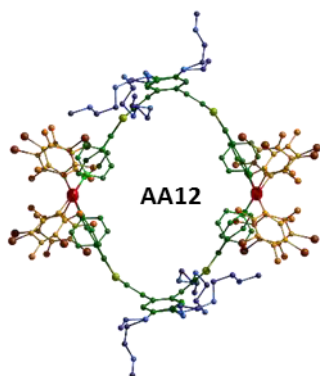


Le ligand (exTTF(PEG)₄(Py)₄) a également permis la synthèse d'assemblages de type M₄L₂ AA10 et M₆L₃ AA11 porteurs de chaînes TEG latérales, à partir d'un complexe de Pd(II) porteur d'un ligand ancillaire différent (Pd(en))(OTf)₂ de AA9. Les proportions en chacun des assemblages fluctuent en fonction du solvant de préparation (méthanol, acétonitrile, DMSO, eau – solvants purs ou mélanges binaires). Si des conditions pour l'obtention sélective et reproductible de la cage AA10 ou AA11 n'ont pu être déterminées, chacune de ces espèces a pu



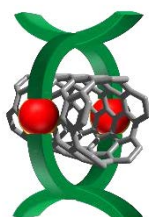
être clairement caractérisée (RMN, spectrométrie de masse FTICR), illustrant le rôle important du ligand ancillaire et du solvant pour diriger la formation de l'assemblage.

L'extension de ces travaux vers la préparation de cages neutres a été engagée avec l'obtention des assemblages AA12 (M₄L₂) et AA13 (M₆L₃) qui ont été préparés sélectivement par utilisation de solvants différents et caractérisés par diffraction des rayons-X dans le cas de AA12. Les propriétés d'encapsulation de molécules neutres de la cage AA12 (M₄L₂) sont exacerbées par rapport à celles de la cage octacationique AA9 (M₄L₂). La constante d'association de AA12 avec une molécule de coronène est en effet supérieure de deux ordres de grandeur à celle observée avec AA9. Des études complémentaires en RMN et spectroélectrochimie sont programmées pour examiner le comportement de la cage AA12 lors du processus d'oxydation. Cette cage offre une opportunité unique

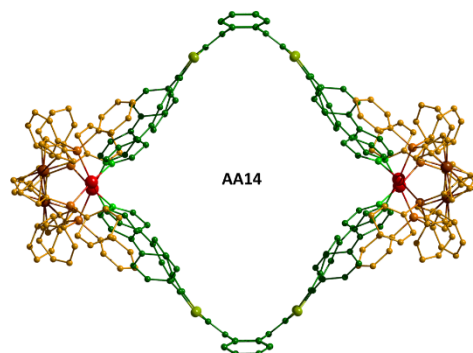


d'étudier l'impact de la charge d'une cavité donnée sur ses propriétés de reconnaissance, par comparaison de **AA12** neutre à son analogue octacationique **AA9**.

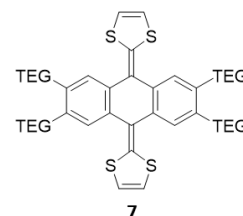
La complexation de molécules plus volumineuses comme les fullerènes C_{60} et C_{70} a été envisagée dans la cage **AA14**, synthétisée à partir d'un nouveau ligand étendu **exTTF(PhPy)₄** et du complexe $Pd(dppf)$. La cavité résultante, de grande taille, n'a pas permis de mettre en évidence l'inclusion de ces substrats.



Exploitant l'affinité récemment démontrée¹ du motif exTTF pour les nanotubes de carbone simple paroi (SWCNT), liée à la concavité de sa structure, une étude de la construction de **AA14** en présence de SWCNT pourrait constituer une approche originale pour générer un effet gabarit lors de l'assemblage.



Sur les mêmes bases, il serait intéressant d'étudier la complexation et l'effet dispersant du précurseur exTTF **7**, porteur de quatre chaînes TEG, pour des SWCNT. Ce système devrait en effet permettre de fonctionnaliser de manière non covalente des SWCNT (complémentarité concave-convexe à l'état neutre de exTTF), mais aussi de décrocher par oxydation les unités exTTF, entraînant ainsi une dispersion sélective et contrôlée des nanotubes.²



Les dérivés **exTTF** présentent une géométrie courbe qui a été exploitée dans ce travail au travers des exemples d'assemblages mentionnés ci-dessus. Cette courbure à l'état neutre est due aux interactions-1,6 entre atomes de soufre et d'hydrogène. Il nous a paru intéressant de concevoir un motif apparenté à **exTTF** mais dépourvu de cette courbure. Au cours de ce travail de thèse, a donc été initié la synthèse d'un nouveau donneur modèle à système- π étendu, le **dithiéno-exTTF**. Ce dérivé, intégrant deux unités thiophène sur le squelette central permet en effet de minimiser voire de s'affranchir des interactions-1,6 présentes dans exTTF. Le dérivé **dithiéno-exTTF** a été synthétisé en deux oléfination successives de type HWE de la benzodithiophène-dione avec le phosphonate 1,3-dithiole **13**. Ce composé a été obtenu avec un rendement global de 35% (Schéma 39).

¹ A. de Juan, Y. Pouillon, L. Ruiz-González, A. Torres-Pardo, S. Casado, N. Martín, Á. Rubio, E. M. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 5394-5400.

² K. Mulla, S. Liang, H. Shaik, E. A. Younes, A. Adronov, Y. Zhao, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 149-152.

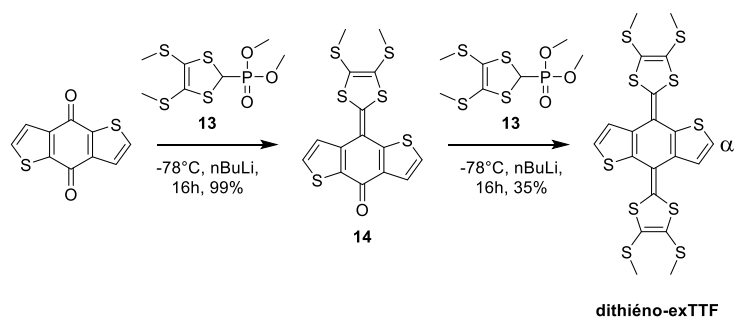


Schéma 39 : Synthèse du **dithiéo-exTTF**, nouveau dérivé à grande extension spatiale du TTF.

Des monocristaux de **dithiéo-exTTF** ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de **dithiéo-exTTF** dans un mélange dichlorométhane/méthanol et la structure de ce nouveau donneur a été déterminée par diffraction aux rayons-X (Figure 132). Ce composé est courbé, mais comme attendu, il présente un angle de courbure (126°) moins prononcé que celui de exTTF (86° , cf. § I.1). Cette différence est également illustrée par l'établissement de contacts très rapprochés entre atomes de soufre en positions-1,5 ($3,01 \text{ \AA}$).

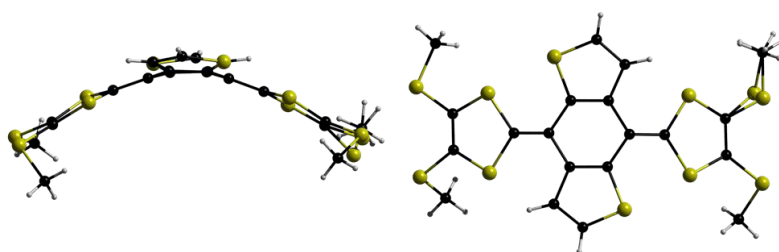


Figure 132 : Structure cristallographique de **dithiéo-exTTF**.

Ce donneur **dithiéo-exTTF** présente un comportement significativement différent de **exTTF** comme le montre l'étude en voltammétrie cyclique (Figure 133), avec une vague d'oxydation qui est cette fois réversible. En outre, celle-ci est observée à un potentiel remarquablement faible ($E_{1/2} = -0,2 \text{ V vs Fc/Fc}^+$), traduisant un excellent pouvoir donneur- π .

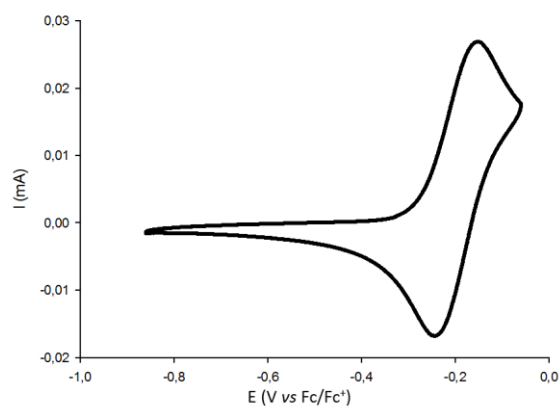


Figure 133 : Voltammétrie cyclique de **dithiéo-exTTF** ; dichlorométhane, $C = 10^{-3} \text{ M}$, $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ($0,1 \text{ M}$), 100 mV.s^{-1} , carbone vitreux, vs Fc/Fc^+ .

Afin de compléter la comparaison avec **exTTF**, une étude de la géométrie de **dithiéo-exTTF** à l'état oxydé est nécessaire. Des expériences d'électrocristallisation à intensité imposée ($0,5 \mu\text{A}$, 20 jours) ont été réalisées (dichlorométhane, $C = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, 20°C). Des cristaux pourpres de qualité médiocre ont été collectés et la structure à l'état solide a été partiellement résolue (Figure 134). Cette structure montre la présence d'un dérivé plan.

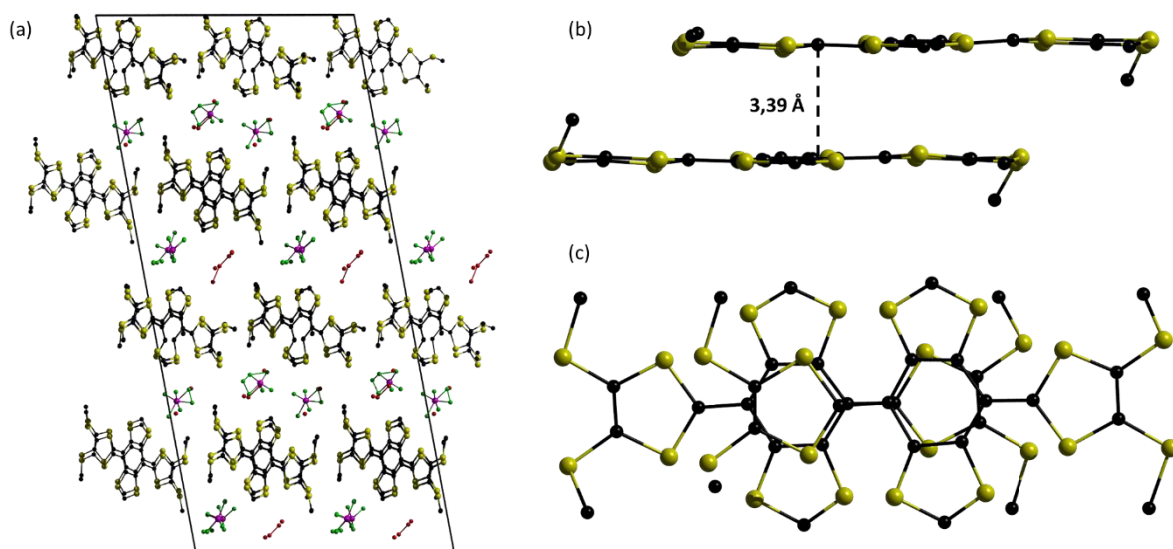


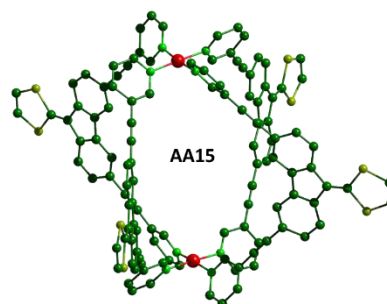
Figure 134 : Structure cristallographique de **dithiéno-exTTF** oxydé (électrocristallisation en présence de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, dichlorométhane).

Ainsi, contrairement à exTTF^{2+} , pour lequel les cycles 1,3-dithioles opèrent une rotation par rapport au plan de l'anthracène, le dérivé **dithiéno-exTTF** oxydé est plan dans le cristal. Malheureusement les données cristallographiques médiocres ne permettent pas de statuer sur le nombre de contre-ions hexafluorophosphate, et donc sur l'état d'oxydation du composé. On peut tout de même relever que les molécules s'empilent dans le cristal suivant l'axe b et que la distance entre les plans des molécules ($\approx 3,4 \text{ \AA}$) suggère une forte interaction suivant cet empilement. Notons également que les longueurs de liaison entre les cycles 1,3-dithioles et la plateforme centrale sont comprises entre 1.40 et 1.47 Å, valeurs attendues pour un état oxydé.

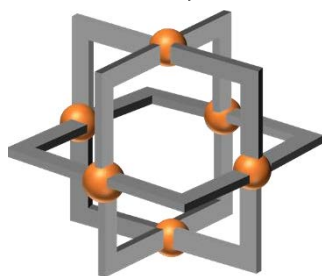
Ces résultats préliminaires sont prometteurs et font de **dithiéno-exTTF** une nouvelle brique électroactive à fort intérêt (synthèse rapide, pouvoir donneur- π élevé, grande extension spatiale, réversibilité du processus redox) avec un potentiel d'utilisation pour différents types d'application (exemple : matériaux organiques conducteurs, cavités auto-assemblées).

- A partir du ligand Fluo-DTF :

La stratégie d'auto-assemblage dirigé par les métaux a été appliquée à de nouveaux ligands riches en électrons dérivés de la fluorénone, dont le dérivé **(3-Py)Fluo-DTF**, conçu pour l'élaboration d'édifices de type M_2L_4 (**AA15**). Les premiers résultats confirment la formation d'un assemblage discret à partir du ligand **(3-Py)Fluo-DTF** et d'un complexe plan carré de Pd(II). D'autres analyses sont toutefois nécessaires pour confirmer la stœchiométrie de l'assemblage, notamment par des études en spectrométrie de masse FTICR, mais également, si des monocristaux sont obtenus, par diffraction des rayons-X.



Finalement, l'optimisation de la synthèse de l'isomère 4-pyridyle de **(3-Py)Fluo-DTF** (dérivé **(4-Py)Fluo-DTF**), juste ébauchée dans ce travail, devrait permettre en complément à **AA15**, d'obtenir une structure cubique.



Partie expérimentale

Partie expérimentale

Chemicals and instrumentation

Chemicals

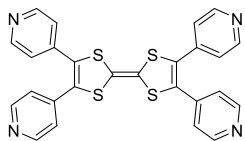
All reagents were commercial reagent grade (SIGMA Aldrich, TCI, Acros-Fischer) and were used without further purification. Solvents were dried and purified using standard techniques. Silica gel chromatography was performed with a SIGMA Aldrich Chemistry SiO₂ (pore size 60 Å, 40-63 µm technical grades). Flexible plates ALUGRAM® Xtra SIL G UV254 from MACHEREY-NAGEL were used for TLC. Compounds were detected by UV irradiation (Bioblock Scientific).

Instrumentation

NMR spectra were recorded with a Bruker AVANCE III 300 (¹H, 300 MHz, ¹³C, 75 MHz, ³¹P, 126 MHz, ¹⁹F, 282 MHz) and a Bruker AVANCE DRX 500 (¹H, 500 MHz, ¹³C, 125 MHz, ¹⁹F, 470 MHz). Chemical shifts are given in ppm relative to TMS. Residual non-deuterated solvent was used as an internal standard (¹H), external H₃PO₄ solution (³¹P) and CCl₃ (¹⁹F). J coupling constants are given in Hz. UV-Vis absorption spectra were recorded at room temperature on a Perkin Elmer Lambda 950 spectrometer. Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization was performed on MALDI-TOF MS BIFLEX III Bruker Daltonics spectrometer using dithranol, DCTB or α-terthiophene as matrix. ESI-FTICR spectra were achieved on a IonSpec (Agilent), 9,4 T hybride ESI q-Q-q (University of Lorraine). ESI-MS spectra were achieved on a Bruker Micro-Tof-Q 2 spectrometer. Melting points were observed on a BUCHI 510 melting point apparatus. Cyclic voltammetry experiments were carried out on an ALS electrochemical analyzer model 660, and the conditions were the following: 0.1 M *n*Bu₄NPF₆ in distilled acetonitrile and dichloromethane, Ag/AgNO₃ reference electrode, glassy carbon or Pt working electrode, and Pt counter electrode, 100 mV.s⁻¹, calibrated using internal ferrocene. Elemental analyses were achieved on a Thermo Electron analyser. X-ray single-crystal diffraction data were collected: 1) at 120K on the Cristal beamline at SOLEIL Synchrotron (Saint-Aubin-France) on an Agilent 4-circles diffractometer equipped with an Atlas CCD detector. The radiation wavelength was 0.67 Å ; 2) on a Bruker KappaCCD diffractometer, equipped with a graphite monochromator utilizing Mo Kα radiation (λ = 0.71073 Å) ; 3) on an Agilent SuperNova diffractometer equipped with Atlas CCD detector and mirror monochromated micro-focus Cu-Kα radiation (λ = 1.54184 Å). The structure were solved by direct methods, expanded and refined on F² by full matrix least-squares techniques using SHELXS97 (G.M. Sheldrick, 1998) and SHELXL-2013 (G. M. Sheldrick 1993-2013, Version 2013/4) programs. All non-H atoms were refined anisotropically and multiscan empirical absorption was corrected using CrysAlisPro program (CrysAlisPro, Agilent Technologies, V1.171.37.35g, 2014). The H atoms were included in the calculation without refinement.

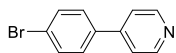
Experimental procedures

Self-assemblies based on TTF motif



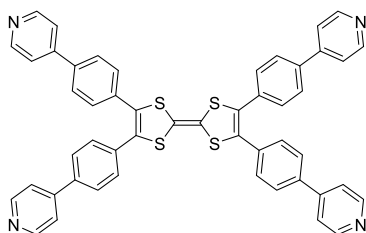
4,4',5,5'-tetra(pyridin-4-yl)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) (**TTF(4-Py)₄**)

To a suspension of palladium acetate (82 mg, 0.36 mmol), tri-tert-butylphosphine tetrafluoroborate (320 mg, 1.10 mmol) and cesium carbonate (2.40 g, 7.30 mmol) stirred for 10 min at 90 °C under argon in distilled dioxane (20 mL) was added an argon degassed solution of tetrathiafulvalene (300 mg, 1.46 mmol) and 4-iodopyridine (1.50 g, 7.34 mmol) in dioxane (20 mL). The reaction was stirred under reflux for 24 h. After cooling, a large excess of dichloromethane and water were added. The aqueous phase was extracted and the organic extracts were washed with brine, dried over magnesium sulfate, filtered and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel (deactivated with triethylamine 1%) eluting from dichloromethane to dichloromethane/methanol (97/3 v/v) to give **TTF(4-Py)₄** as a red powder (530 mg, 1.03 mmol, 71%). Crystals (dark red needles) were obtained by slow diffusion of hexanes in dichloromethane. Melting Point: >260 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.55 (dd, ³J = 4.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 8H, H_{αPy}), 7.09 (dd, ³J = 4.5 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 8H, H_{βPy}). ¹³C NMR (ppm, CDCl₃): δ (ppm) = 150.6, 139.4, 129.6, 123.1, 109.0. Calculated [C₂₆H₁₆N₄S₄]: 512.69; Observed (MALDI-TOF): 512.5.



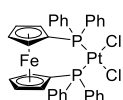
4-(4-bromophenyl)pyridine **1ⁱ**

To an argon degassed solution of pyridin-4-ylboronic acid (250 mg, 2.03 mmol), 1-bromo-4-iodobenzene (863 mg, 3.05 mmol) and potassium carbonate (843 mg, 6.10 mmol) in dioxane (20 mL) and water (2 mL) was added tetrakis(triphenylphosphine)palladium (II) (117 mg, 0.10 mmol). The mixture was stirred over night at 110°C and the solvent was removed under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed under vacuum. A chromatography column on silica gel was performed using a gradient of eluent: from dichloromethane to dichloromethane/methanol (99/1). The compound was isolated as a white powder (**1**, 340 mg, 72 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.67 (d, ³J = 6.2 Hz, 2H_{αPy}), 7.63 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H_{Ph}), 7.51 (d, ³J = 8.6 Hz, 2H_{Ph}), 7.47 (d, ³J = 6.2 Hz, 2H_{βPy}).



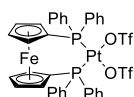
4,4',5,5'-tetrakis(4-(pyridin-4-yl)phenyl)-2,2'-bi(1,3-dithiolylidene) **TTF(PhPy)₄**

To a suspension of palladium acetate (32 mg, 0.143 mmol), tri-tert-butylphosphonium tetrafluoroborate (104 mg, 0.358 mmol) and cesium carbonate (812 mg, 2.49 mmol) in distilled and argon degassed dioxane (3 mL) at 110°C, was added *via* cannula an argon degassed solution of **TTF** (100 mg, 0.489 mmol) and 4-(4-bromophenyl)pyridine **1** (420 mg, 1.790 mmol) in distilled dioxane (3 mL). The mixture was stirred at 110°C for 48h. The solvent was evaporated and dichloromethane (20 mL) was added. The resulting suspension was filtered and the filtrate was washed three times with water (20 mL). The organic phase was dried on magnesium sulfate and filtered on cotton. The solvent was evaporated and a chromatography column on silica gel was realized using a gradient of eluent: from dichloromethane/methanol (99/1) to dichloromethane/methanol (92/8) with a constant portion of triethylamine of 0.5%. The compound **TTF(PhPy)₄** was isolated as a red powder (251 mg, 86%). ¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 8.65 (H_{αPy}, d, *J*³ = 5.7 Hz, 8H), 7.55 (H_{Ph}, d, *J*³ = 8.4 Hz, 2H), 7.47 (H_{βPy}, d, *J*³ = 5.7 Hz, 2H), 7.38 (H_{Ph}, d, *J*³ = 8.4 Hz, 2H). ¹³C NMR (76 MHz, CDCl₃): 150.41, 147.14, 138.21, 133.30, 129.88, 129.23, 127.35, 121.36, 108.54. MS MALDI *m/z* found 817.6, *m/z* calculated 817.1.



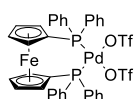
Bis(diphenylphosphino)ferrocenedichloroplatinum(II)ⁱⁱ **E.1**

To a solution of potassium tetrachloroplatinate (II) (500 mg, 1.2 mmol) in ethanol (240 mL) and water (100 mL) was added a solution of bis(diphenylphosphino)ferrocene (670 mg, 1.21 mmol) in toluene (150 mL). The biphasic solution was degassed for 30 min and stirred at room temperature under argon for 16 h. The precipitate was filtered and recrystallized in dichloromethane/methanol. Orange crystals (790 mg, 80 %) were collected after filtration. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.86 (dd, ³*J* = 11.4 Hz, ³*J* = 8.0 Hz, 8H), 7.47 (m, 4H), 7.37 (m, 8H), 4.36 (s, 4H), 4.19 (s, 4H). ³¹P NMR (122 MHz, CDCl₃): 13.06 (*J*(Pt) = 1890 Hz).



Bis(diphenylphosphino)ferroceneplatinum(II) triflateⁱⁱ **E.2**

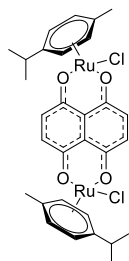
To a degassed solution of **E.1** (790 mg, 0.96 mmol) in dichloromethane (50 mL), was added silver triflate (517 mg, 2.01 mmol). The solution was stirred at room temperature for 15 h in the dark. The mixture was filtered on hyflosupersel to remove silver chloride. Diethyl ether (100 mL) was added to the filtrate. The flask was transferred in a freezer until complete crystallization (24 h). The compound **E.2** was isolated as orange crystals (803 mg, 80 %) after filtration. ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN): 7.74 (H_{Ph}, m, 12H), 7.57 (H_{Ph}, m, 8H), 4.70 (H_{Fc}, s, 4H), 4.49 (H_{Fc}, s, 4H). ³¹P NMR (122 MHz, CD₃CN): 6.78 (*J*(Pt) = 1924 Hz).



Bis(diphenylphosphino)ferrocenepalladium(II) triflateⁱⁱ **E.3**

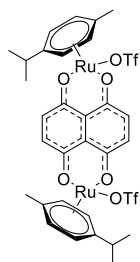
To a degassed solution of commercially available bis(diphenylphosphino)ferrocenedichloropalladium (II) (300 mg, 0.37 mmol) in dichloromethane (50 mL), was added silver triflate (220 mg, 0.85 mmol). The solution was stirred at room temperature for 15 h in the dark. The mixture was filtered on hyflosupersel to remove silver chloride. Diethyl ether (100 mL) was added to the filtrate. The flask was transferred in a freezer until complete crystallization (24 h). The compound **E.3** was isolated as dark

purple crystals (285 mg, 80 %) after filtration. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): 7.80 (H_{Ph} , m, 12H), 7.58 (H_{Ph} , m, 8H), 4.76 (H_{Fc} , s, 4H), 4.58 (H_{Fc} , s, 4H). ^{31}P NMR (122 MHz, CD_3CN): 42.82. DOSY NMR: $D = 1.10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD): 7.95 (H_{Ph} , m, 8H), 7.83 (H_{Ph} , m, 4H), 7.69 (H_{Ph} , m, 8H), 4.82 (H_{Fc} , s, 4H), 4.70 (H_{Fc} , s, 4H). ^{31}P NMR (122 MHz, CD_3OD): 48.21. ^1H NMR (300 MHz, CD_3NO_2): 7.92 (H_{Ph} , m, 8H), 7.78 (H_{Ph} , m, 4H), 7.60 (H_{Ph} , m, 8H), 4.81 (H_{Fc} , s, 4H), 4.69 (H_{Fc} , s, 4H). ^{31}P NMR (122 MHz, CD_3NO_2): 47.31.



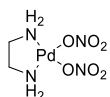
Bis(chloro(*p*-cymene)ruthenium(II)) 5,8-dioxo-5,8-dihydronaphthalene-1,4-bis(olate)ⁱⁱⁱ **E.4**

To a solution of dichloro(*p*-cymene)ruthenium (150 mg, 0.25 mmol) in anhydrous ethanol (20 mL), were added 5,8-dihydroxynaphthalene-1,4-dione (47 mg, 0.25 mmol) and sodium acetate (40 mg, 0.49 mmol). The solution was stirred at 90°C overnight and the suspension was filtered and the solid washed successively with: ethanol, water, acetone, diethyl ether and pentane to afford compound dichloride as a dark green powder (136 mg, 76 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 6.95 (s, 4H), 5.49 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 4H), 5.23 (d, $^3J = 6.0$ Hz, 4H), 2.86 (m, 2H), 2.22 (s, 6H), 1.31 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 12H).



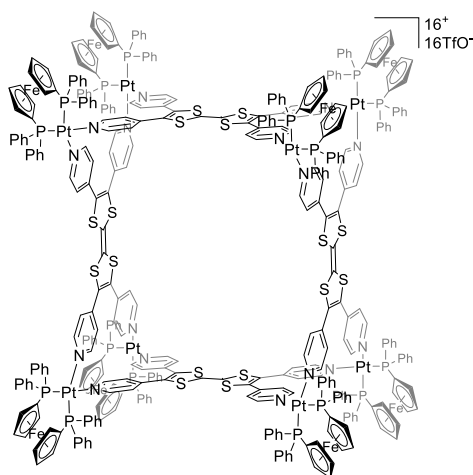
Bis(triflate(*p*-cymene)ruthenium(II)) 5,8-dioxo-5,8-dihydronaphthalene-1,4-bis(olate) **Ru3ⁱⁱⁱ**

To a solution of **E.4** (100 mg, 0.14 mmol) in dichloromethane (10 mL) was added silver triflate (70 mg, 0.28 mmol). The solution was stirred in the dark overnight and the suspension was filtered on hyflosupersel to remove silver chloride. Diethyl ether was added (20 mL) to the filtrate and the flask was placed in a freezer until complete precipitation. The solid was filtered, washed with diethyl ether and dried under vacuum. The compound was isolated as a dark green powder (84 mg, 64 %). ^1H NMR (300 MHz, MeOD): 7.39 (s, 4H), 5.92 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 4H), 5.67 (d, $^3J = 5.7$ Hz, 4H), 2.93 (m, 2H), 2.30 (s, 6H), 1.42 (d, $^3J = 6.9$ Hz, 12H).



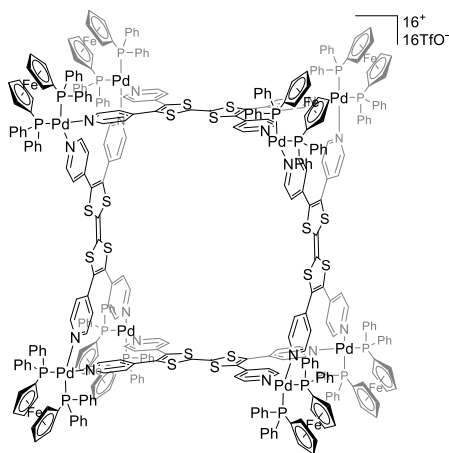
Ethylenediamine palladium(II) dinitrate **E.5**

To a solution of dichloroethylenediaminepalladium(II) (500 mg, 2.11 mmol) in ultrapure water, was added silver nitrate (714 mg, 4.2 mmol). The resulting solution was stirred at room temperature for 3 days in the dark. The solution was filtered to remove silver chloride and water was removed under vacuum to give compound **E.5** as a grey powder (600 mg, 98 %). ^1H NMR (300 MHz, D_2O): 2.62 (s, 1H).



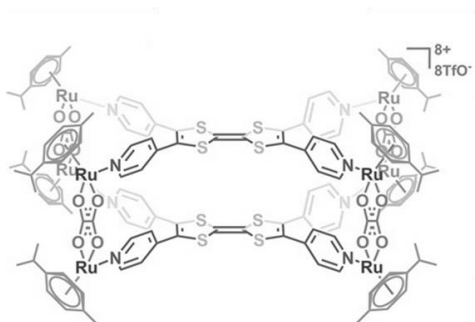
AA1

A mixture of ligand **TTF(4-Py)₄** (10.0 mg, 19.5 μmol) and *cis*-Pt(dppf)(OTf)₂ **E.2** (40.9 mg, 39.1 μmol) in anhydrous nitromethane (2 mL) was heated at 50 ° C for 2 h under argon. After cooling, diethyl ether (10 mL) was added and the mixture was centrifuged. The residue was washed with diethyl ether and dried under vacuum to give complex **AA1** (46.3 mg, 4.4 μmol , 91%) as a dark orange solid. ¹H NMR (CD₃NO₂) δ 8.53 (d, ³*J* = 5.9 Hz, 32 H), 8.01 (m, 32 H), 7.80–7.61 (m, 128 H), 7.12 (d, ³*J* = 5.9 Hz, 32 H), 4.95 (brs, 16 H), 4.77 (brs, 16 H), 4.67 (m, 32 H). ¹⁹F NMR (CD₃NO₂) δ -81.30. ³¹P NMR (CD₃NO₂) δ = 1.64. ESI-MS *m/z*: 1937.0275 ([**AA1**-11OTf]⁵⁺), 2459.0238 ([**AA1**-12OTf]⁴⁺), 3327.6752 ([**AA1**-13OTf]³⁺); mp > 260 °C.



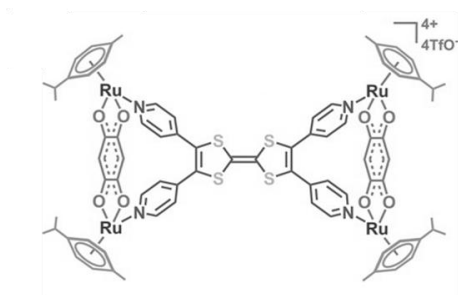
AA2

A mixture of ligand **TTF(4-Py)₄** (10.0 mg, 19.5 μmol) and *cis*-Pd(dppf)(OTf)₂ (37.4 mg, 39.1 μmol) in anhydrous nitromethane (2 mL) was heated at 50 ° C for 5 min under argon. After cooling, diethyl ether (10 mL) was added and the mixture was centrifuged. The residue was washed with diethyl ether and dried under vacuum to give complex **AA2** (41.2 mg, 4.2 μmol , 87%) as a dark red solid. ¹H NMR (CD₃NO₂) δ 8.51 (d, ³*J* = 5.9 Hz, 16 H), 8.04 (m, 32 H), 7.81–7.62 (m, 128 H), 7.07 (d, ³*J* = 5.9 Hz, 16 H), 4.99 (brs, 16 H), 4.81 (brs, 16 H), 4.71 (brs, 16 H), 4.67 (brs, 16 H). ¹⁹F NMR (CD₃NO₂) δ = 83.77; ³¹P NMR (CD₃NO₂) δ 31.81. ESI-MS *m/z*: 2280.8943 ([**AA2**-12OTf]⁴⁺), 3091.5087 ([**AA2**-13OTf]³⁺). mp > 260 °C.



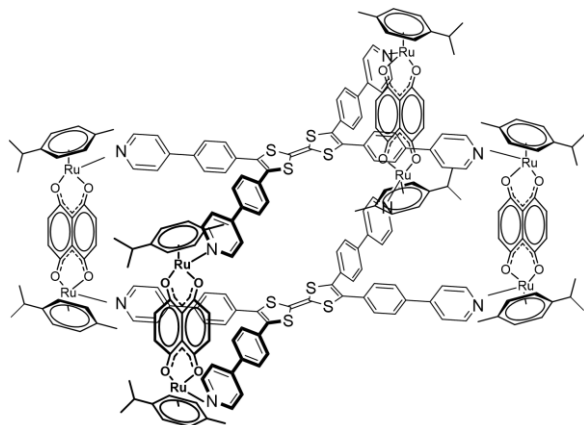
AA3

Acceptor clip **Ru1** (8.56 mg, 0.01 mmol) and tetrapyridyl donor **TTF(4-Py)₄** (2.56 mg, 0.005 mmol) were stirred in methanol (2 mL) to obtain **AA3** as a brown solid, which was isolated by precipitation with Et₂O. Isolated yield: 81%. ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD): δ 8.13 (br d, ³J = 6.0 Hz, 16H, H_{αPy}), 7.46 (d, ³J, H = 6.0 Hz, 8H, H_{βPy}), 7.09 (m, 8H, H_{βPy}), 6.08–5.77 (m, 32H, H_{cym}), 2.86 (m, 8H, CH(CH₃)₂), 2.28 (m, 24, CH₃), 1.38 (m, 48H, CH(CH₃)₂). ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD): δ (ppm) 170.5, 153.1, 141.8, 140.5, 130.6, 125.8, 124.6, 122.6, 118.4, 102.0, 101.5, 98.2, 97.5, 83.5, 82.7, 82.3, 81.8, 81.7, 31.0, 21.3, 21.1, 16.9, 16.7. HRMS (ESI) for C₁₄₈H₁₄₄F₂₄N₈O₄₀Ru₈S₁₆: calculated 2076.9007 [**AA3** – 2OTf]²⁺, 1335.2829 [**AA3** – 3OTf]³⁺; observed 2076.8788 [**AA3** – 2OTf]²⁺, 1335.2830 [**AA3** – 3OTf]³⁺. Anal. Calcd for C₁₄₈H₁₄₄F₂₄N₈O₄₀Ru₈S₁₆: C, 39.93; H, 3.26; N, 2.52. Found: C, 39.78; H, 2.99; N, 2.34.



AA4

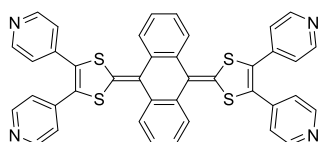
Acceptor clip **Ru2** (9.06 mg, 0.01 mmol) and tetrapyridyl donor **TTF(4-Py)₄** (2.56 mg, 0.005 mmol) were stirred in methanol (2 mL) to obtain **AA4** as a dark red solid, which was isolated by precipitation with Et₂O. Isolated yield: 85%. ¹H NMR (300 MHz, CD₃OD): δ 8.14 (d, ³J = 6.0 Hz, 8H, H_{αPy}), 7.41 (d, ³J = 6.0 Hz, 8H, H_{βPy}), 6.09 (d, 8H, ³J = 6.0 Hz, H_{cym}), 5.87 (d, 8H, ³J = 6.0 Hz, H_{cym}), 5.63 (s, 4H, H_{bq}), 2.91 (m, 4H, CH(CH₃)₂), 2.27 (s, 12H, CH₃), 1.37 (d, ³J = 6.0 Hz, 24H, CH(CH₃)₂). ¹³C NMR (75 MHz, CD₃OD): δ (ppm) 184.4, 154.8, 144.5, 130.1, 128.6, 123.1, 120.6, 111.6, 105.3, 102.9, 99.9, 84.6, 83.3, 32.6, 22.6, 18.3. HRMS (ESI) for C₈₂H₇₆F₁₂N₄O₂₀Ru₄S₈: calculated 1014.4897 [**AA4** – 2OTf]²⁺, 626.6766 [**AA4** – 3OTf]³⁺; observed 1014.4880 [**AA4** – 2OTf]²⁺, 626.6757 [**AA4** – 3OTf]³⁺. Anal. Calcd for C₈₂H₇₆F₁₂N₄O₂₀Ru₄S₈: C, 42.34; H, 3.29; N, 2.41. Found: C, 41.96; H, 3.04; N, 2.26.



AA5

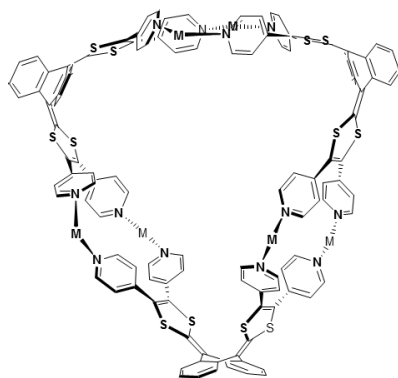
Ruthenium complex **Ru3** (10.63 mg, 11 μ mol) and **TTF(PhPy)₄** (4.51 mg, 5.5 μ mol) were dissolved in deuterated methanol (0.5 mL). The solution was stirred at 50°C for 3 days, and the formation of the cage **AA5** was quantitative according to ¹H NMR, ¹H DOSY NMR and HRMS-ESI-FTICR. ¹H NMR (300 MHz, MeOD): 8.40 (d, ³J = 6.7 Hz, 16H), 7.62 (d, ³J = 6.7 Hz, 16H), 7.49 (d, ³J = 8.5 Hz, 16H), 7.28 (s, 8H), 7.23 (s, 8H), 7.17 (d, ³J = 8.5 Hz, 16H), 5.88 (d, ³J = 6.0 Hz, 16H), 5.65 (d, ³J = 6.0 Hz, 16H), 2.87 (m, 4H), 2.16 (s, 24H), 1.37 (d, ³J = 6.9 Hz, 48H). ¹H NMR (300 MHz, MeOD/MeNO₂ 50/50): 8.39 (d, J = 6.6 Hz, 16H), 7.57 (d, J = 6.6 Hz, 16H), 7.47 (d, J = 8.0 Hz, 16H), 7.22 (overlap, 32H), 5.83 (m, 16H), 5.61 (d, J = 6.5 Hz, 16H), 2.89 (m, 8H), 2.16 (s, 24H), 1.37 (d, J = 6.9 Hz, 48H). ¹H DOSY NMR (MeOD/MeNO₂ 50/50): D = 3.16 $\times 10^{-10}$ m²s⁻¹. HRMS-ESI-FTICR: *m/z* calculated: [Ru₈TTF₂, 5OTf]³⁺: 1671.4091; [Ru₈TTF₂, 4OTf]⁴⁺: 1216.3187; *m/z* found: [Ru₈TTF₂, 5OTf]³⁺: 1671.4093, [Ru₈TTF₂, 4OTf]⁴⁺: 1216.3185.

Self-assemblies based on exTTF motif



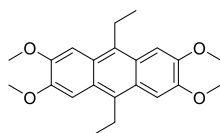
9,10-bis(4,5-di(pyridin-4-yl)-1,3-dithiol-2-ylidene)-9,10-dihydroanthracene **exTTF(4-Py)₄**

To a suspension of palladium (II) acetate (30 mg, 0.13 mmol), tri-tert-butylphosphine tetrafluoroborate (120 mg, 0.40 mmol) and cesium carbonate (2.0 g, 6.10 mmol) stirred for 10 min at 90°C under argon in distilled dioxane (20 mL) was added an argon degassed solution of exTTF (200 mg, 1.46 mmol) and 4-iodopyridine (570 mg, 2.75 mmol) in dioxane (20 mL). The reaction was stirred under reflux for 24 h. After cooling, a large excess of dichloromethane and water were added. The aqueous phase was extracted and the organic extracts were washed with brine, dried under magnesium sulfate, filtered and concentrated. The residue was purified by chromatography on silica gel eluting from dichloromethane to dichloromethane/methanol/ triethylamine (v/v/v 96/3/1) to give compound **exTTF(4-Py)₄** (252 mg, 0.37 mmol, 70%) as an orange solid. Orange needles were obtained by slow diffusion of gaseous pentane in dichloromethane. ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.51 (dd, ³J = 4.6 Hz & ⁴J = 1.5 Hz, 8H), 7.65 (dd, ³J = 5.7 Hz & ⁴J = 3.3 Hz, 4H), 7.35 (dd, ³J = 5.7 Hz & ⁴J = 3.3 Hz, 4H), 7.07 (dd, ³J = 4.5 Hz & ⁴J = 1.6 Hz, 8H); ¹H NMR (CD₃NO₂) δ 8.51 (dd, ³J = 4.5 Hz & ⁴J = 1.6 Hz, 8H), 7.76 (dd, ³J = 5.7 Hz & ⁴J = 3.3 Hz, 4H), 7.46 (dd, ³J = 5.7 Hz & ⁴J = 3.3 Hz, 4H), 7.25 (dd, ³J = 4.6 Hz & ⁴J = 1.6 Hz, 8H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 150.45, 139.27, 134.33, 129.96, 127.46, 126.60, 125.45, 123.28, 123.15; MALDI-TOF *m/z*: 688.21; IR (KBr) 3014, 1586, 1558 (py), 1519, 1445, 1407, 755 cm⁻¹; mp > 260°C; Anal. Calcd for C₃₀H₁₈N₆S₄+CH₂Cl₂: C: 63.64, H: 3.39, N: 7.24, S: 16.57. Found: C: 63.74, H: 3.43, N: 7.15, S: 16.52 %.



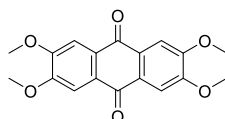
AA7 (M = enPd(OTf)₂)

A mixture of ligand **exTTF(4-Py)**₄ (10.0 mg, 14.5 μ mol) and enPd(OTf)₂ (13.5 mg, 29.0 μ mol) in dimethyl sulfoxide (1 mL) was heated at 50°C for 30 min. Then, ethyl acetate (5 mL) was added and the mixture was centrifuged. The residue was washed with ethyl acetate (2 mL), diethyl ether (4 mL) and dried under vacuum to give complex **AA7** (21.6 mg, 36.3 μ mol, 92%) as an orange solid. Monocrystals (orange, small lozenges) were obtained by slow diffusion of ethyl acetate in dimethyl sulfoxide (gas–liquid). ¹H NMR (DMSO-D₆) δ 8.46 (d, ³J = 5.9 Hz, 24H), 7.60 (m, 12H), 7.49 (m, 36H), 5.63 (brs, 24H), 2.65 (brs, 24H). ¹⁹F NMR (DMSO-D₆) δ -76.88. ESI-HRMS m/z: 1468.8899 [**AA7**-9TfO-]³⁺, 1064.4296 [**AA7**8TfO-]⁴⁺, 821.7533 [**AA7**-9TfO-]⁵⁺; mp > 260 °C.



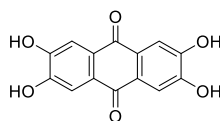
9,10-diethyl-2,3,6,7-tetramethoxyanthracene **2**^{iv, v}

To concentrated sulfuric acid (50 mL) at 0°C, was added over a period of 30 min a solution of veratrole (12.8 mL, 0.1 mol) and propanaldehyde (7.4 mL, 0.1mol) in chloroform (10 mL) at 0°C. The resulting violet solution was stirred at 0°C for 1h30 and 300 mL of iced-water was added to precipitate the compound. The solid was filtered and recrystallized from acetone to give compound **2** as white powder (7.1 g, 40 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.41, 4.07, 3.47 (q, J = 7.6 Hz, 1H), 1.44 (t, J = 7.6 Hz, 2H).



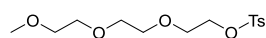
2,3,6,7-tetramethoxyanthracene-9,10-dione **3**^{iv, v}

To a solution of **2** (1.0 g, 2.82 mmol) in acetic acid (120 mL), was added potassium dichromate K₂Cr₂O₇ (4.14 g, 14.10 mmol). The resulting solution was stirred at 90°C for 2h and filtered. The crude was washed with water until the filtrate became colorless and diethylether to give compound **3** as a yellow solid (0.67 g, 71 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.68 (s, 4H), 4.06 (s, 12H).



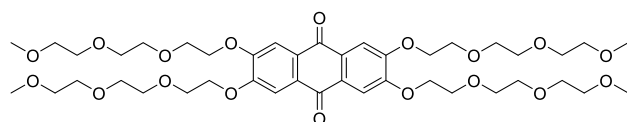
2,3,6,7-tetrahydroxyanthracene-9,10-dione **4**^{vi}

To concentrated hydrobromic acid (100 mL), was added 2,3,6,7-tetramethoxyanthracene-9,10-dione **3** (1.7 g, 5.18 mmol) and stirred at reflux for 24 h. After cooling at room temperature, the suspension was filtered and the resulting solid was washed abundantly with water to give an orange compound (**4**, 1.4 g, 99 %). ^1H NMR (300 MHz, DMSO): 10.39 (brs, 4H_{OH}), 7.43 (s, 4H).



2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl 4-methylbenzenesulfonate **E.6^{vii}**

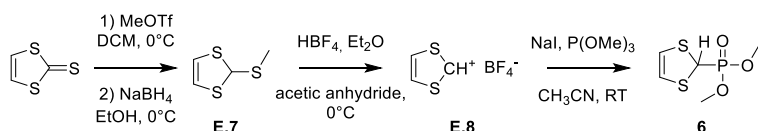
To a solution of triethyleneglycol monomethyl ether (20,0 g, 128 mmol) in tetrahydrofuran (70 mL) at 0°C, was added a solution of sodium hydroxide (14.6 g, 366 mmol) in water (70 mL). To the resulting solution, was added *via* dropping funnel a solution of tosyl chloride (30.0 g, 159 mmol) in tetrahydrofuran (70 mL). The biphasic solution was then stirred at room temperature for 24 h. The aqueous phase was extracted with diethyl ether. The organic extracts were washed with sodium hydroxide solution (10) and brine and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed under vacuum to give compound **E.6** as a colorless viscous oil (33,0 g, 87 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.77 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 4.13 (m, 2H), 3.66 (m, 2H), 3.51 (m, 6H), 3.50 (m, 2H), 3.34 (s, 3H), 2.42 (s, 3H).



2,3,6,7-tetrakis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)anthracene-9,10-dione **5^{viii}**

To a solution of **4** (200 mg, 0.73 mmol), potassium carbonate (800 mg, 5.79 mmol) and a catalytic amount of tetrabutylammonium bromide (10 mg, 0.031 mmol) in methylisobutylketone (20 mL) was added **E.6** (1,17 g, 4.41 mmol, $d = 1,17$). The mixture was argon degassed for 10 minutes, stirred under argon at reflux for 20 h. After filtration, the solvent was evaporated. A chromatography column on silica gel was performed using a gradient of eluent: from ethyl acetate to ethyl acetate/methanol (95/5). The compound **5** was isolated as a yellow oil which slowly solidified at room temperature (390 mg, 63%). ^1H NMR (ppm, CDCl_3 , 300MHz): 7.67 (H_{anthr} , s, 4H), 4.34 (H_{CH_2} , m, 8H), 3.94 (H_{CH_2} , m, 8H), 3.78 (H_{CH_2} , m, 8H), 3.67 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.55 (H_{CH_2} , m, 8H), 3.37 (H_{Me} , s, 12H). ^{13}C NMR (ppm, CDCl_3): 181.9 (C=O), 153.0 (C Ar), 128.5 (C Ar), 110.0 (C Ar), 72.0 (C Alk), 71.0 (C Alk), 70.7 (C Alk), 70.6 (C Alk), 69.4 (C Alk), 68.9 (C Alk), 59.1 (C Alk). MS MALDI: m/z found 858.3, m/z calculated: 856.3. EA (CHNS): Found: C, 58.84; H, 7.70. Theoretical: C, 58.87; H, 7.53.

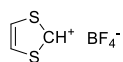
The phosphonate **6** was obtained according to the following procedure:



2-(methylthio)-1,3-dithiophene **E.7^{ix, x, xi}**

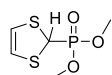
To a solution of vinylene trithiocarbonate (3.1 g, 23.1 mmol) in dichloromethane (20 mL) at 0°C, was added slowly, trifluoromethane sulfonate (2.87 mL, 25.4 mmol, $d = 1.45$). The solution was stirred for at room temperature for 1 h 30 diethyl ether was added until no more precipitation was observed. The mixture was filtered and the resulting white solid was engaged in the next reaction without further

purification. It was dissolved in anhydrous ethanol at 0°C and small portions of sodium borohydride (0.9 g, 24.7 mmol) were added until no more degassing was observed. After one hour at room temperature the solvent was evaporated. Dichloromethane (200 mL) was added to the residue and the organic phase was washed with brine. The organic phase was finally dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated under vacuum to give compound **E.7** as an orange-yellow oil (3.23 g, 92 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 6.07 (H_{CH2=CH2}, s, 2H), 3.15 (H_{central}, s, 1H), 2.39 (H_{5Me}, s, 3H).



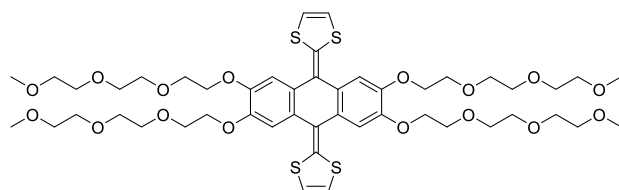
1,3-dithiol-2-ylum tetrafluoroborate **E.8** ^{ix, x, xi}

To a solution of **E.7** (3.3 g, 22.0 mmol) in acetic anhydride (12 mL) under argon at 0°C, was added slowly tetrafluoroboric acid diethyl ether complex (3.32 mL, 24.2 mmol, d = 1.18). The solution was stirred at room temperature for 1 h and diethyl ether was added until complete precipitation. The precipitate was filtered and washed with diethyl ether to give compound **E.8** as a white solid (3.63 g, 87 %). ¹H NMR (300 MHz, DMSO): 11.64 (H_{CH+}, t, ⁴J = 2.0 Hz, 1H), 9.40 (H_{CH2=CH2}, d, ⁴J = 2.0 Hz, 2H).



dimethyl (1,3-dithiol-2-yl)phosphonate **6** ^{ix, x, xi}

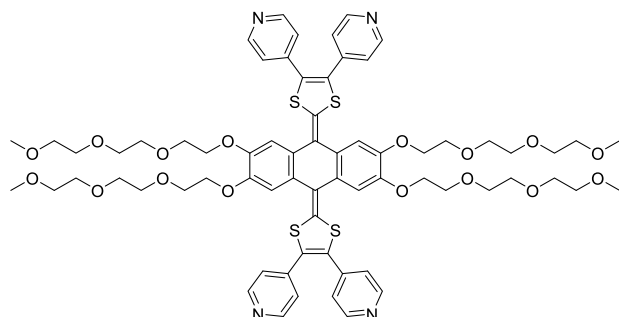
To a solution of **E.8** (3.38 g, 18 mmol) in acetonitrile, was added sodium iodide (2.93 g, 20 mmol). After complete dissolution of the salt, trimethylphosphite (2.31 mL, 20 mmol, d = 1.05) was added slowly. After 2 h at room temperature, the solvent was evaporated under vacuum. The residue was partially dissolved in dichloromethane (100 mL) and the organic phase was washed three times with brine (100 mL). The organic phase was dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporated. A chromatography column on silica gel was performed using a gradient of eluent: from dichloromethane to ethyl acetate/petroleum ether (50/50). The phosphonate **6** was isolated as a colorless oil (3.0 g, 80 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 5.97 (H_{CH2=CH2}, s, 2H), 5.03 (H_{central}, d, ²J = 3.9 Hz (P), 1H), 3.89 (H_{OCH3}, d, ³J = 10.5 Hz (P), 6H). ³¹P NMR (122 MHz, CDCl₃): 19.99.



2,2'-(2,3,6,7-tetrakis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)anthracene-9,10-diylidene)bis(1,3-dithiole) **7**

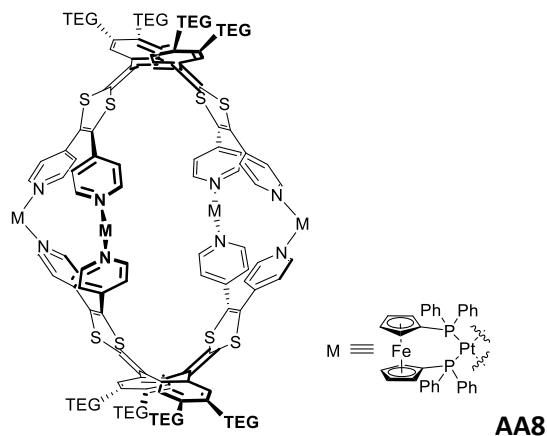
To a solution of dimethyl 1,3-dithiol-2-ylphosphonate **6** (300 mg, 1.41 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (10 mL) at -78°C under argon, was added dropwise *n*-butyllithium (5.6 mL, 1.40 mmol, 2.5 M). The mixture was stirred at -78°C for 1 h. Then, a solution of **5** (200 mg, 0.23 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (10 mL) at -78°C was added *via* cannula. The resulting mixture was stirred at -78°C for 1 h and then slowly warmed to room temperature. After 10 h, methanol (10 mL) was added to quench the excess of phosphonate anion. The solvent was evaporated and a chromatography column on silica gel was performed using a gradient of eluent: from ethyl acetate to ethyl acetate/methanol (95/5). The compound **7** was isolated as an ochre oil which slowly solidified at room temperature (232 mg, 97 %). ¹H NMR (ppm, CDCl₃, 300MHz): 7.25 (H_{anthr}, s, 4H), 6.29 (H_{1,3-dithiole}, s, 4H), 4.23 (H_{CH2}, m, 8H), 3.90 (H_{CH2}, m, 8H), 3.75 (H_{CH2}, m, 8H), 3.67 (H_{CH2}, m, 16H), 3.54 (H_{CH2}, m, 8H), 3.37 (H_{CH3}, s, 12H). ¹³C NMR

(ppm, CDCl₃, 76 MHz): 146.1 (C Ar), 132.5 (C ylidene), 129.3 (C Ar), 121.5 (ylidene), 117.2 (C Ar), 111.4 (C Ar), 72.0 (C Alk), 70.9 (C Alk), 70.7 (C Alk), 70.6 (C Alk), 69.7 (C Alk), 69.1 (C Alk), 59.1 (C Me). MS MALDI: found: 1028.7, theoretical: 1028.3. EA (CHNS): found: C, 55.57; H, 6.64; S, 12.41, theoretical: C, 56.01; H, 6.66; S, 12.46.

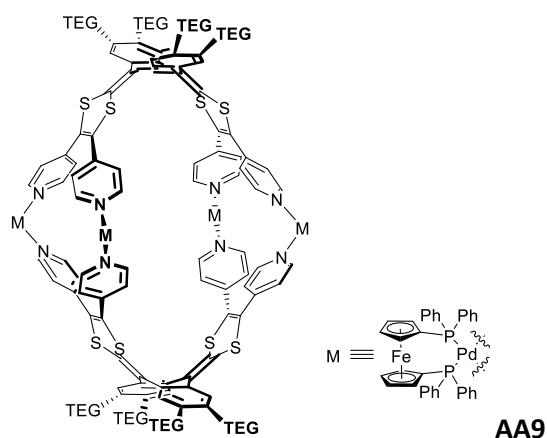


4,4',4'',4'''-(2,2'-(2,3,6,7-tetrakis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)anthracene-9,10-diylidene)bis(1,3-dithiole-4,5-diyl-2-ylidene))tetrapyridine **exTTF(TEG)₄(Py)₄**

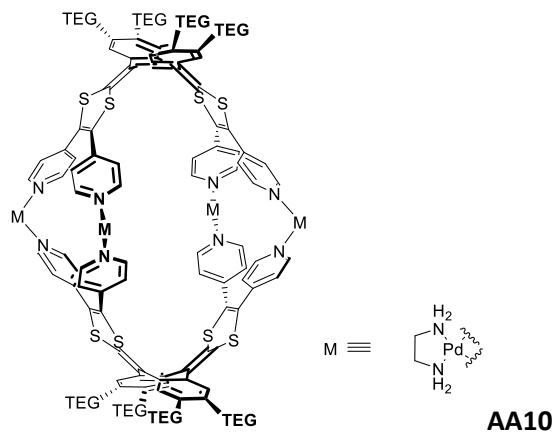
To a suspension of palladium acetate (8 mg, 0.036 mmol), tri-tert-butylphosphonium tetrafluoroborate (25 mg, 0.086 mmol) and cesium carbonate (192 mg, 0.086 mmol) in distilled and argon degassed dioxane (3 mL) at 110°C, was added *via* cannula an argon degassed solution of **7** (100 mg, 0.117 mmol) and 4-iodopyridine (144 mg, 0.702 mmol) in distilled dioxane (3 mL). The mixture was stirred at 110°C for 48 h. The solvent was evaporated and 10 mL of dichloromethane was added. The resulting suspension was filtered and the filtrate was washed three times with water (15 mL). The organic phase was dried over magnesium sulfate and filtered on cotton. The solvent was evaporated and a chromatography column on silica gel was realized using a gradient of eluent: from ethyl acetate to ethyl acetate/methanol (90/10) with a constant portion of triethylamine of 0.5%. The compound **exTTF(TEG)₄(Py)₄** was isolated as a red viscous oil (125 mg, 80 %). ¹H NMR (300MHz, CD₃CN): 8.48 (H_{αPy}, m, 8H), 7.21 (H_{anthr}, s, 4H), 7.17 (H_{βPy}, m, 4H), 4.21 (H_{CH2}, m, 8H), 3.81 (H_{CH2}, m, 8H), 3.61 (H_{CH2}, m, 8H), 3.54 (H_{CH2}, m, 16H), 3.43 (H_{CH2}, m, 16H), 3.24 (H_{Me}, s, 12H). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.53 (H_{αPy}, m, 8H), 7.16 (H_{anthr}, s, 4H), 7.07 (H_{βPy}, m, 8H), 4.23 (H_{CH2}, m, 8H), 3.90 (H_{CH2}, m, 8H), 3.75 (H_{CH2}, m, 8H), 3.64 (H_{CH2} m, 16H), 3.54 (H_{CH2} m, 8H), 3.36 (H_{Me}, s, 12H). ¹³C NMR (ppm, CDCl₃): 150.5 (C Ar), 146.7, 139.4 (C Ar), 128.4 (C Ar), 127.5 (C Ar), 126.8 (C Ar), 123.3 (C Ar), 123.1 (C Ar), 111.89 (mid C=C), 71.9 (C Alk), 70.9 (C Alk), 70.7 (C Alk), 70.6 (C Alk), 69.7 (C Alk), 69.1 (C Alk), 59.04 (C Methyl). EI-HRMS m/z: found: 1336.4417, theoretical: 1336.4452.



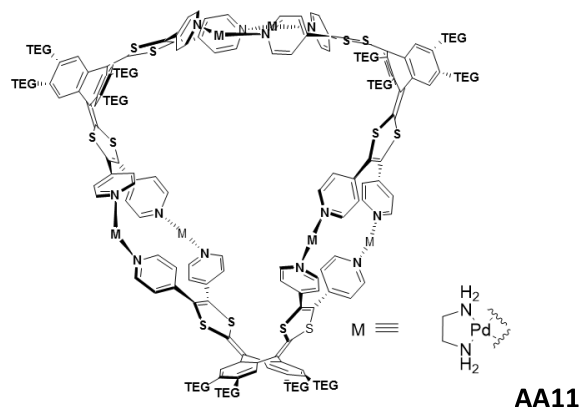
The ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** (2.95 mg, 2.20 μmol), $\text{Pt(dppf)}(\text{OTf})_2$ (4.64 mg, 4.41 μmol) and CD_3NO_2 or CD_3OD (0.4 mL) were placed in a NMR tube. The solution was stirred for 2 min and the formation of the cage **AA8** was quantitative according to ^1H and ^{31}P NMR. The structure was further characterized by DOSY NMR, X-ray diffraction analysis, high resolution electrospray mass spectrometry. ^1H NMR (300 MHz, CD_3NO_2): 8.37 ($\text{H}_{\alpha\text{Py}}$, brs, 16H), 8.01 ($\text{H}_{\text{Ph(Pt)}}$, m, 16H), 7.86 ($\text{H}_{\text{Ph(Pt)}}$, m, 32H), 7.75 ($\text{H}_{\text{Ph(Pt)}}$, m, 32H), 7.12 (H_{anthr} , s, 8H), 7.07 ($\text{H}_{\beta\text{Py}}$, brs, 16H), 4.89 (H_{Fc} , brs, 8H), 4.78 (H_{Fc} , brs, 24H), 4.32 (CH_2 too close to solvent peak), 3.91 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.68 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.57 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.51 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.40 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.25 (H_{CH_3} , s, 24H). ^{19}F NMR (283 MHz, CD_3NO_2): -81.54. ^{31}P NMR (122 MHz, CD_3NO_2): 3.71. ^1H DOSY NMR (300 MHz, CD_3NO_2): $D = 2.45 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ HRMS-ESI solvent $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ (95/5) m/z calculated: [**AA8**, 3TfO] $^{5+}$ 1224.0033; [**AA8**, 4TfO] $^{4+}$ 1567.2422; [**AA8**, 5TfO] $^{3+}$ 2139.3070; m/z ; found : [**AA8**, 3TfO] $^{5+}$ 1224.0024 [**AA8**, 4TfO] $^{4+}$ 1567.2432; [**AA8**, 5TfO] $^{3+}$ 2139.3082.



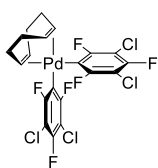
The ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** (3.36 mg, 2.51 μmol), $\text{Pd(dppf)}(\text{OTf})_2$ (4.87 mg, 5.08 μmol) and CD_3CN (0.4 mL) were placed in a NMR tube. The solution was stirred for 2 min and the formation of the cage **AA9** was quantitative according to ^1H and ^{31}P NMR. The structure was further characterized by DOSY NMR, X-ray diffraction analysis, high resolution electrospray mass spectrometry. ^1H NMR (300 MHz, CD_3CN): 8.18 ($\text{H}_{\alpha\text{Py}}$, m, 16H), 7.86-7.41 (H_{Ph} , brs, 80H), 7.07 (H_{anthr} , s, 8H), 6.82 ($\text{H}_{\beta\text{Py}}$, m, 16H), 4.74 (H_{Fc} , brs, 24H), 4.62 (H_{Fc} , brs, 8H), 4.25 (m, 16H - CH_2), 3.79 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.57 (H_{CH_2} , m, 16H - CH_2), 3.45 (H_{CH_2} , m, 32H), 3.36 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.22 (H_{CH_3} , s, 24H). ^{31}P NMR (122 MHz, CD_3CN): 33.04. ^{19}F NMR (283 MHz, CD_3CN): -81.13. ^1H DOSY NMR (300 MHz, CD_3CN): $D = 4.92 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. HRMS-ESI (CH_3CN) m/z calculated: [**AA9**, 3TfO] $^{5+}$ 1153.1423; [**AA9**, 4TfO] $^{4+}$ 1478.6937; [**AA9**, 5TfO] $^{3+}$ 2021.2794; m/z ; found : [**AA9**, 3TfO] $^{5+}$ 1153.1543; [**AA9**, 4TfO] $^{4+}$ 1478.6805; [**AA9**, 5TfO] $^{3+}$ 2021.2264.



The ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** (3.82 mg, 2.86 μmol), $\text{Pd(en)}(\text{OTf})_2$ (2.66 mg, 5.7 μmol) and CD_3NO_2 or CD_3OD (0.4 mL) were placed in a NMR tube. The solution was stirred for 5 hours and the formation of the cage **AA10** was quantitative according to ^1H NMR. The structure was further characterized by DOSY NMR, ESI FTICR mass spectrometry (the analysis was done on **AA10** nitrate salt). ^1H NMR (300 MHz, MeOD) δ 8.48 ($\text{H}_{\alpha\text{Py}}$, m, 16H), 7.44 ($\text{H}_{\beta\text{Py}}$, m, 16H), 7.02 (H_{anthr} , s, 8H), 4.20 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.86 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.69 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.62 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.61 (H_{CH_2} , m, 16H), 3.53-3.40 (superimposed with solvent residual signal, H_{CH_3} , 24H), 2.86 ($\text{H}_{\text{CH}_2\text{-N}}$, s, 16H). RMN DOSY (MeOD) : D = $2,51 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. ESI FTICR: calculated: [**AA10**, 4 NO_3^-] $^{3+}$ m/z = 1216.9078 found: [**AA10**, 4 NO_3^-] $^{3+}$ m/z = 1216.9079.

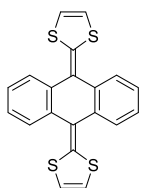


The ligand **exTTF(TEG)₄(Py)₄** (3.34 mg, 2.50 μmol), $\text{Pd(en)}(\text{NO}_3)_2$ (1.45 mg, 5.00 μmol) and DMSO-D_6 (0.4 mL) were placed in a NMR tube. The solution was stirred for 5 min and the formation of the cage **AA11** was quantitative according to ^1H . The structure was further characterized by DOSY NMR, and ESI FTICR mass spectrometry (DMSO/acetone 1/10). ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ 8.48 ($\text{H}_{\alpha\text{Py}}$, d, $^3J = 5.3 \text{ Hz}$, 24H), 7.51 ($\text{H}_{\beta\text{Py}}$, d, $^3J = 5.3 \text{ Hz}$, 24H), 7.12 (H_{anthr} , s, 12H), 5.67 (H_{NH_2} , brs, 24H), 4.19-4.09 (H_{CH_2} , brs, 24H), 3.76 (H_{CH_2} , brs, 24H), 3.61 (H_{CH_2} , brs, 24H), 3.52 (H_{CH_2} , brs, 24H), 3.40-3.30 (superimposed with water signal, H_{CH_2} , 24H), 3.23 (H_{CH_3} , s, 36H), 2.66 ($\text{H}_{\text{CH}_2\text{-N}}$, s, 24H). D = $6,76 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. ESI FTICR (DMSO/acetone 1/10): calculated: [**AA11**, 7 NO_3^-] $^{4+}$, m/z = 1377.0199; [**AA11**, 7 NO_3^-] $^{5+}$, m/z = 1089.2183; found: [**AA11**, 7 NO_3^-] $^{4+}$, m/z = 1377.0198; [**AA11**, 7 NO_3^-] $^{5+}$, m/z = 1089.2186.



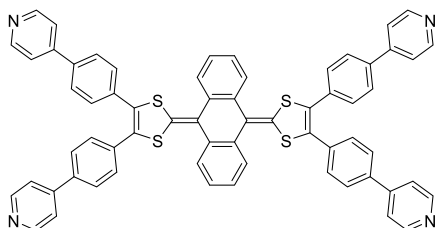
cis-(1,5-cyclooctadiene)bis(3,5-dichlorotrifluorophenyl) Pd(II) **8**^{xii}

To a solution of 1,3,5-trichloro-2,4,6-trifluorobenzene (824 mg, 3.50 mmol) in anhydrous diethylether (15 mL) at -78°C under argon, was added slowly *n*-butyllithium (1.4 mL, 3.50 mmol, 2.5 M). The mixture was stirred at -78°C for 1 h. Then, a solution of $\text{Pd}[\text{COD}]\text{Cl}_2$ (500 mg, 1.75 mmol) in anhydrous diethylether (15 mL) at -78°C was added *via* cannula. The resulting mixture was stirred at -78°C for 1 h and then slowly warmed to room temperature. After 14 h, the solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over magnesium sulfate. The solvent was evaporated under vacuum and a filtration on silica gel was performed using dichloromethane as eluent. The compound **8** was isolated as a beige solid (672 mg, 63%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 5.79 ($\text{H}_{\text{CH=CH}}$, m, 4H), 2.74 (H_{CH_2} , m, 8H). ^{19}F NMR (283 MHz, CDCl_3) δ -93.14 ($\text{F}_{\alpha\text{Pd}}$), -119.28 ($\text{F}_{\gamma\text{Pd}}$).



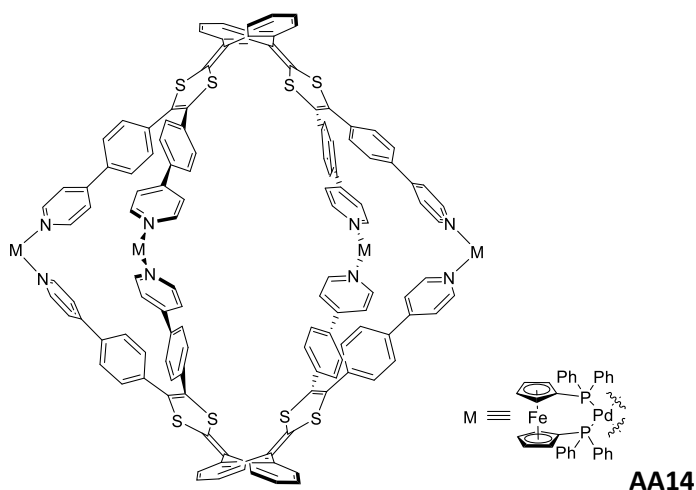
9,10-di(1,3-dithiol-2-ylidene)-9,10-dihydroanthracene **exTTF**

To solution of dimethyl 1,3-dithiol-2-ylphosphonate **6** (764 mg, 3.6 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (15 mL) at -78°C under argon, was added slowly *n*-butyllithium (2.25 mL, 3.6 mmol, 1.6 M). The mixture was stirred at -78°C for 1 h. Then, a solution of anthracene-9,10-dione (300 mg, 1.44 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (15 mL) at -78°C was added *via* cannula. The resulting mixture was stirred at -78°C for 1 h and then slowly warmed to room temperature. After 10 h, methanol (10 mL) was added to quench the excess of phosphonate anion. The solvents were evaporated and the residue was dissolved in dichloromethane (100 mL). The organic phase was washed with water and dried over magnesium sulfate. A chromatography column on silica gel was performed using petroleum ether/dichloromethane (50/50) as eluent. The compound was isolated as a yellow solid (**exTTF**, 444 mg, 81 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.69 (H_{anthr} , dd, $^3J = 5.7$ Hz, $^4J = 3.3$ Hz, 4H), 7.29 (H_{anthr} , dd, $^3J = 5.7$ Hz, $^4J = 3.3$ Hz, 4H), 6.29 ($\text{H}_{\text{CH}_2=\text{CH}_2}$, s, 4H).



9,10-bis(4,5-bis(4-(pyridin-4-yl)phenyl)-1,3-dithiol-2-ylidene)-9,10-dihydroanthracene **exTTF(PhPy)₄**

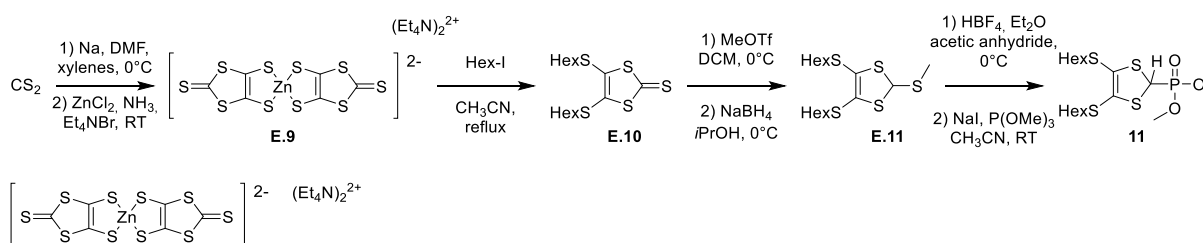
To a suspension of palladium acetate (16 mg, 0.071 mmol), tri-*tert*-butylphosphonium tetrafluoroborate (56 mg, 0.193 mmol) and cesium carbonate (424 mg, 1.300 mmol) in distilled and argon degassed dioxane (3 mL), was added *via* cannula an argon degassed solution of **exTTF** (100 mg, 0.263 mmol) and 4-(4-bromophenyl)pyridine **1** (420 mg, 1.310 mmol) in distilled dioxane (3 mL). The mixture was stirred at 110°C for 48h. The solvent was evaporated and dichloromethane (10 mL) was added. The resulting suspension was filtered and the filtrate was washed with water (three times 15 mL). The organic phase was dried over magnesium sulfate and filtered on cotton. The solvent was evaporated and a chromatography column on silica gel was realized using a gradient of eluent: from dichloromethane/methanol (99/1) to dichloromethane/methanol (92/8) with a constant portion of triethylamine of 0.5%. The compound **exTTF(PhPy)₄** was isolated as an ochre powder (200 mg, 76%). ^1H NMR (ppm, CDCl_3 , 300MHz): 8.65 ($\text{H}_{\alpha\text{Py}}$, d, $J^3 = 6$ Hz, 8H), 7.73 (H_{anthr} , m, 8H), 7.54 (H_{Ph} , d, $J^3 = 8.1$ Hz, 2H), 7.46 ($\text{H}_{\beta\text{Py}}$, d, $J^3 = 6$ Hz, 8H), 7.36 ($\text{H}_{\text{Ph}} + \text{H}_{\text{anthr}}$, m, 12H) ^{13}C NMR (ppm, CDCl_3): 150.3 (C Py α N), 147.2 (C Ar), 138.6 (C Ar), 134.8 (C Ar), 133.0 (C Ar), 131.1 (C=C), 129.9 (C Ar), 127.3 (C Ar), 126.3 (C Ar), 125.6 (C Ar), 122.4 (C=C), 121.36 (C Ar). MS-MALDI: found, 992.4, calculated, 992.3.



The ligand **exTTF(PhPy)₄** (2.47 mg, 2.5 μ mol) and Pd(dppf)(OTf)₂ (4.88 mg, 5.1 μ mol) were dissolved in CD₃NO₂ (0.4 mL). The solution was stirred at 50 °C for one night, and the formation of the cage was quantitative according to ¹H and ³¹P NMR. The structure was further characterized by DOSY NMR, X-ray diffraction analysis, high resolution electrospray mass spectrometry. ¹H NMR (300 MHz, CD₃NO₂): 8.42 (m, 16H), 8.08 - 7.82 (brs, 40H), 7.88 - 7.59 (brs, 80H), 7.52 - 7.39 (brs, 8H), 7.38 - 7.18 (brs, 24H), 4.99 - 4.76 (brs, 32H). ³¹P NMR (122 MHz, CD₃NO₂): 33.9. ¹H DOSY NMR: D = 2.51 10⁻¹⁰ m²s⁻¹. HRMS-ESI (CH₂Cl₂/CH₃CN 80/20): calculated: [**AA14**, 3TfO]⁵⁺: 1015.2624, [**AA14**, 4TfO]⁴⁺: 1306.3161, [**AA14**, 5TfO]³⁺: 1792.7390; *m/z* found: [**AA14**, 3TfO]⁵⁺: 1015.2655, [**AA14**, 4TfO]⁴⁺: 1306.3162, [**AA14**, 5TfO]³⁺: 1791.7304.

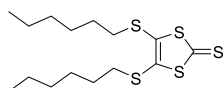
Self-assemblies based on Fluo-DTF motif

The phosphonate **2.35** was obtained according to the following procedure:



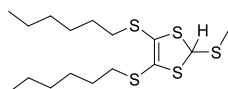
Bis(tetraethylammonium) bis(1,3-dithiole-2thione-4,5-dithiol) zincate **E.9**

Dimethylformamide (480 mL) and carbon disulfide (240 mL, 4 mol, *d* = 1.266) were placed in an Erlenmeyer flask and degassed at 0°C. In a three neck round bottom flask with mechanical stirrer, were placed small pieces of sodium (23 g, 1.0 mol) in xylene (80 mL) under argon. The suspension was heated until sodium fusion and then stirred very vigorously to form small balls. The mixture was then cooled to room temperature and xylene was decanted. The sodium balls were cooled at 0°C for 30 min and the dimethylformamide/carbon disulfide solution was added carefully. The mixture was then stirred overnight for 14 h at room temperature and then, methanol (50 mL) was added at 0°C. To the resulting solution was added a solution of zinc chloride (21.3 g, 0.156 mol) in ammonia (35 %, 360 mL) and water (100 mL). Then, a solution of tetraethyl ammonium bromide (66 g, 314 mmol) in water (500 mL) was added slowly *via* dropping funnel. Then, the solution was stirred overnight until complete precipitation. The red solid was filtered and washed with water (500 mL), methanol (2 x 500 mL) and diethyl ether (500 mL). After drying under vacuum, the zincate **E.9** was obtained as a red solid (99.12 g, 88%).



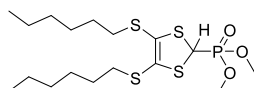
4,5-bis(hexylthio)-1,3-dithiole-2-thione **E.10**

To a solution of zincate **E.9** (10 g, 13.91 mmol) in acetonitrile (80 mL), was added hexyl iodide (9.04 mL, 61.23 mmol, $d = 1.44$). The resulting solution was stirred at reflux for 1 h 30 min and the solvent was removed. The residue was partially dissolved in dichloromethane (200 mL), the organic phase was washed with water (2 x 200 mL) and dried with magnesium sulfate. The solvent was removed under vacuum. A chromatography column on a silica gel was performed using dichloromethane/petroleum ether (20/80) as eluent. The compound **E.10** was isolated as an orange oil (8.91 g, 87 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 2.86 (HS_{CH_2} , t, $^3J = 7.2$ Hz, 4 H), 1.65 (H_{CH_2} , m, 4H), 1.41 (H_{CH_2} , m, 4H), 1.29 (H_{CH_2} , m, 8H), 0.88 (H_{CH_3} , m, 6H).



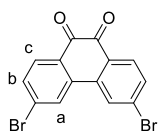
4,5-bis(hexylthio)-2-(methylthio)-1,3-dithiole **E.11**

To a solution of **E.10** (8.9 g, 24.27 mmol) in dichloromethane (34 mL), was added under argon methyl trifluoromethanesulfonate (2.9 mL, 24.48 mmol, $d = 1.05$). After 1 h 30 min at room temperature the solvent was removed under vacuum and an orange oil was obtained (12.21 g). The resulting oil (6.37 g, 12.0 mmol) was dissolved in acetonitrile (55 mL) and isopropanol (25 mL) at 0°C. Sodium borohydride (477 mg, 12.6 mmol) was added in small portions until no degassing was observed. After 2 h at room temperature, the solvents were evaporated. The oily residue was partially dissolved in dichloromethane (200 mL), the organic phase was washed with brine (2 x 200 mL). After drying over magnesium sulfate and evaporating the solvent, a chromatography column on silica gel was performed using petroleum ether/dichloromethane (80/20) as eluent. The compound **E.11** was isolated as an orange oil (4.15 g, 91 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 5.73 ($\text{H}_{\text{central CH}}$, s, 1H), 2.81 (H_{CH_2} , m, 4H), 2.25 (HSCH_3 , s, 3H), 1.65 (H_{CH_2} , m, 4H), 1.44 – 1.22 (H_{CH_2} , m, 12H), 0.88 (H_{CH_3} , m, 6H).



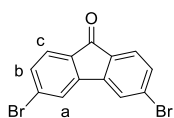
dimethyl (4,5-bis(hexylthio)-1,3-dithiol-2-yl)phosphonate **11**

To a solution of **E.11** (4.16 g, 10.87 mmol) in acetic anhydride (10 mL) at 0°C under argon, was added carefully tetrafluoroboric acid diethyl ether complex (1.78 mL, 13.04 mmol, $d = 1.18$). After 1 h of stirring at room temperature, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in anhydrous acetonitrile (70 mL) and sodium iodide (1.79 g, 11.95 mmol) and trimethylphosphite (1.54 mL, 13.04 mmol, $d = 1.05$) were added. The mixture was stirred for 4 h under argon and then the solvents were removed. The residue was partially dissolved in dichloromethane (200 mL) and the organic phase was washed with water (2 x 50 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was evaporating. A chromatography column on silica gel was performed using ethyl acetate/petroleum ether (40/60) as eluent. The phosphonate **11** was isolated as a yellowish oil (2.99 g, 62 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 4.74 ($\text{H}_{\text{central CH}}$, d, $^2J = 5.4$ Hz, 1H), 3.88 (H_{OMe} , d, $^3J = 10.6$ Hz, 6H), 2.81 (HSCH_2 , m, 4H), 1.66 (H_{CH_2} , m, 4H), 1.51 – 1.14 (H_{CH_2} , m, 12H), 0.89 (H_{CH_3} t, $J = 6.8$ Hz, 6H).



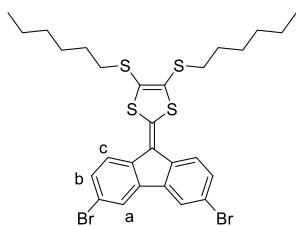
3,6-dibromophenanthrene-9,10-dione **9**^{xiii}

To a suspension of phenanthrene-9,10-dione (5 g, 25.0 mmol) and benzoyl peroxide (0.29 g, 0.9 mmol, 0.75 equiv.) in nitrobenzene (25 mL), was added slowly and with precaution (bromine trap with sodium thiosulfate solution) bromine (1.86 g, 0.6 mL, 11.6 mmol, $d = 3,10$) through a septum. After heating at 120°C, bromine (6.9 g, 2.24 mL, 13.2 mmol, 2.2 equiv.) was added very carefully dropwise. After heating one hour at 120°C, the dark orange solution was cooled to room temperature. Ethanol (25 mL) was then added to precipitate the product. This suspension was filtered off under vacuum and washed with ethanol until the filtrate was completely colorless to give a shiny orange product (**9**, 9.15 g, 20.2 mmol, 81 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 8.12 (H_a, d, $^4J = 1.8$ Hz, 2H), 8.07 (H_c, d, $^3J = 8.1$ Hz, 2H), 7.66 (H_b, dd, $^4J = 1.8$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz, 2H).



3,6-dibromo-9H-fluoren-9-one **10**^{xiii}

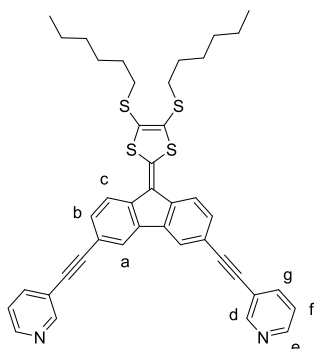
To a solution of potassium hydroxide (12.34g, 220 mmol) in water (15 mL) at 130°C, was added 3,6-dibromophenanthrene-9,10-dione **9** (6.00 g, 16.4 mmol). After 30 min, potassium permanganate (14.15 g, 89.5 mmol) was added by small portions over 1 h 30 min). The solution was stirred for 1 h and cooled at room temperature. The suspension was neutralized with sulfuric acid and then sodium bisulfite was added. The suspension became white. Then the precipitate was filtered and dried over vacuum to give **10** as a white powder (3.34 g, 60 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.67 (H_a, d, $^4J = 1.4$ Hz, 2H), 7.55 (H_c, d, $^3J = 7.9$ Hz, 2H), 7.49 (H_b, dd, $^3J = 7.9$, $^4J = 1.4$ Hz, 2H).



2-(3,6-dibromo-9H-fluoren-9-ylidene)-4,5-bis(hexylthio)-1,3-dithiole **12**

To a solution of bisthiohexyl phosphonate **11** (987 mg, 2.22 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (10 mL) at -78°C, was slowly added *n*-butyl lithium (1.39 mL, 2.22 mmol, 1.6 M). The mixture was stirred one hour at -78°C and a suspension of 3,6-dibromo-9H-fluoren-9-one **10** (500 mg, 1.48 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (10 mL) at -78°C was added *via* cannula. The mixture was stirred 1 h at -78°C and overnight at room temperature. The solvent was removed under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed under vacuum. A chromatography column on silica gel using a gradient of eluent: from petroleum ether to petroleum ether/dichloromethane (80/20). The orange oil of **12** which crystalized slowly at room temperature was obtained (877 mg, 98 %). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 7.90 (H_a, d, $^4J = 1.4$ Hz, 2H), 7.58 (H_c, d, $^3J = 8.4$ Hz, 2H), 7.51 (H_b, dd, $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, 2H), 2.96 (H_{SCH₂}, t, $^3J = 7.3$ Hz, 4H), 1.71 (H_{CH₂}, m, 4H), 1.46

(H_{CH_2} , m, 4H), 1.32 (H_{CH_2} , brs, 8H), 0.90 (H_{CH_3} , t, $^3J = 6.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (76 MHz, $CDCl_3$): δ 140.62 (C=C), 138.58 (C Ar), 136.01 (C Ar), 130.41 (C Ar), 129.40 (C Ar), 124.39 (C Ar), 123.39 (C Ar), 119.76 (C Ar), 119.16 (C=C), 37.16 (C-S Alk), 31.91 (CH_2 Alk), 30.29 (CH_2 Alk), 28.82 (CH_2 Alk), 23.11 (CH_2 Alk), 14.61 (CH_3 Alk). EA: found: C 51.25, H 5.05, calculated: C 51.22, H 4.91.

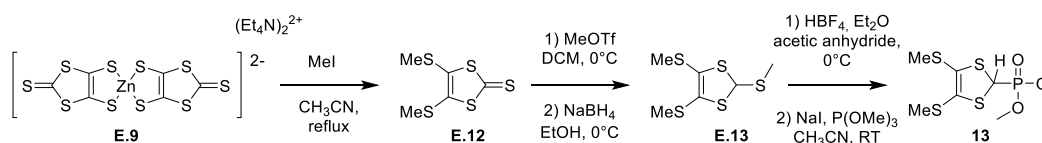


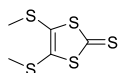
3,3'-((9-(4,5-bis(hexylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene)-9H-fluorene-3,6-diyl)bis(ethyne-2,1-diyl))dipyridine^{xiv} (**3-Py**)Fluo-DTF

To an argon degassed solution of 2-(3,6-dibromo-9H-fluorene-9-ylidene)-4,5-bis(hexylthio)-1,3-dithiole **12** (200 mg, 0.30 mmol), CuI (12 mg, 0.06 mmol) and Pd(PhCN)₂Cl₂ (12 mg, 0.06 mmol) in diisopropylamine (10 mL), were added under argon, *t*-Bu₃P (61 μ L, 1M, 0.06 mmol) and 3-ethynylpyridine (94 mg, 0.91 mmol). The mixture was stirred overnight at 70°C and the solvent was evaporated under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane (50 mL). The organic extracts were washed with water (3 x 50 mL) and dried over magnesium sulfate. The solvent was evaporated under vacuum. A chromatography column on silica gel was performed using a gradient of eluent: from dichloromethane/petroleum ether (80/20) to dichloromethane/methanol (99/1). Crystals of (**3-Py**)Fluo-DTF were obtained by co-evaporation of dichloromethane and methanol. The compound was obtained as orange crystals (25 mg, 12 %). 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 8.82 (H_d , d, $^4J = 1.8$ Hz, 2H), 8.57 (H_e , dd, $^3J = 4.9$, $^4J = 1.8$ Hz, 2H), 8.06 (H_a , d, $^4J = 1.6$ Hz, 2H), 7.86 (H_g , ddd, $^3J = 7.9$, $^4J = 1.8$, $^4J = 1.8$ Hz, 2H), 7.76 (H_c , d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H), 7.62 (H_b , dd, $^3J = 8.2$, $^4J = 1.6$ Hz, 2H), 7.31 (H_f , dd, $^3J = 7.9$, 4.9 Hz, 2H), 2.99 (H_{SCH_2} , m, 4H), 1.71 (H_{CH_2} , m, 2H), 1.48 (H_{CH_2} , m, 4H), 1.33 (H_{CH_2} , m, 8H), 0.90 (H_{CH_3} , t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H). 1H NMR (300 MHz, DMSO): 8.80 (H_d , d, $^4J = 1.3$ Hz, 2H), 8.60 (H_e , dd, $^3J = 4.8$, $^4J = 1.6$ Hz, 2H), 8.33 (H_a , s, 2H), 8.00 (H_g , m, 2H), 7.80 (H_c , d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H), 7.67 (H_b , dd, $^3J = 8.2$, $^4J = 1.3$ Hz, 2H), 7.49 (H_f , dd, $^3J = 7.5$, 4.6 Hz, 2H), 3.07 (H_{SCH_2} , t, $J = 7.1$ Hz, 4H), 1.64 (H_{CH_2} , m, 4H), 1.43 (H_{CH_2} , m, 4H), 1.28 (H_{CH_2} , m, 8H), 0.85 (H_{CH_3} , t, $^3J = 6.8$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (76 MHz, $CDCl_3$): 152.27, 148.43, 141.61, 138.38, 137.04, 136.80, 130.49, 129.22, 123.08, 123.04, 122.57, 120.70, 119.55, 119.04, 93.64, 86.37, 36.67, 31.37, 29.74, 28.29, 22.57, 14.08. FAB-HRMS: found: 700.2067, calculated: 700.2074.

Dithieno-exTTF motif

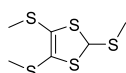
The phosphonate **2.36** was obtained according to the following procedure:





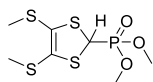
4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiole-2-thione **E.12**

To a solution of zincate **E.8** (20 g, 27.8 mmol) in acetone (300 mL), was added methyl iodide (10.31 mL, 167 mmol, $d = 2.3$). The resulting solution was stirred at room temperature overnight and the solvent was evaporated. The residue was partially dissolved in dichloromethane (300 mL), the organic phase was washed with water (3 x 300 mL) and dried with magnesium sulfate. The solvent was removed under vacuum and a silica gel filtration was performed using dichloromethane/petroleum ether 50/50 as eluent. The compound **E.12** was obtained as yellow crystalline needles (11.5 g, 91 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 2.49 (s, 6H).



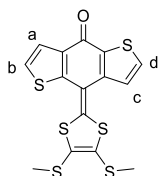
2,4,5-tris(methylthio)-1,3-dithiole **E.13**

To a solution of **E.12** (1.48 g, 6.54 mmol) in dichloromethane (50 mL), was added slowly methyl trifluoromethanesulfonate (0.814 mL, 7.19 mmol, $d = 1.45$). After 2 h at room temperature, diethyl ether (≈ 50 mL) was added until complete precipitation was observed. The yellow powder was filtered and dissolved in anhydrous ethanol (70 mL) at 0°C . Sodium borohydride (495 mg, 13.00 mmol) was added in small portions until no more degassing was observed. After evaporating the solvent, the residue was partially dissolved in dichloromethane (100 mL) and the organic phase was washed with brine (three times 100 mL). The organic phase was then dried over magnesium sulfate and the solvent evaporated. The compound **E.13** was isolated as uncolored oil (1.55 g, 98 %) and no further purification was necessary. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 5.83 (s, 1H), 2.46 (s, 6H), 2.31 (s, 3H).



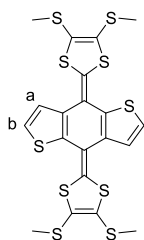
dimethyl (4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-yl)phosphonate **13**

To a solution of **E.13** (4.75 g, 19.6 mmol) in acetic anhydride (50 mL) under argon at 0°C , was added carefully tetrafluoroboric acid diethyl ether complex (2.96 mL, 21.55 mmol, $d = 1.18$). After 1 h at room temperature, diethyl ether (100 mL) was added until complete precipitation. The solid was filtered and washed with diethyl ether. The BF_4^- yellowish salt was engaged in the next step without further purification. This compound was dissolved in acetonitrile (20 mL) and sodium iodide (2.86 g, 19.1 mmol) was added. The mixture was stirred for 30 min and trimethylphosphite (2.26 mL, 19.1 mmol, $d = 1.05$) was added. The solution was stirred for 2 h and then the solvent was removed. The residue was partially dissolved in dichloromethane (100 mL), the organic phase was washed with water (three times 100 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was removed under vacuum. A chromatography column on silica gel was performed using a gradient of eluent: from dichloromethane to ethyl acetate/petroleum ether (50/50). The compound **13** was isolated as a yellowish oil (4.14 g, 69 % over two steps) which solidified in freezer. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 4.73 ($\text{H}_{\text{central}}$, d, $^2J = 5.6$ Hz, 1H), 3.88 (H_{OMe} , d, $^3J = 10.6$ Hz, 6H), 2.41 (H_{SMe} , s, 6H).



8-(4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-4(8H)-one **14**

To a solution of **13** (276 mg, 0.90 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (10 mL) at -78°C , was added slowly *n*-butyl lithium (570 μL , 0.90 mmol, 1.6 M). The solution was stirred at -78°C for 1 h 30 and a suspension of benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-4,8-dione (100 mg, 0.45 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran at -78°C was added *via* cannula. The mixture was stirred 1 h at -78°C and overnight at room temperature. The solvent was removed under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed under vacuum. A chromatography column on silica gel was performed using a gradient of eluent: from dichloromethane to dichloromethane/methanol (99/1). The compound was isolated as a red powder (**14**, 180 mg, 99 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.95 (H_b , d, $^3J = 5.4$ Hz, 1H), 7.87 (H_d , d, $^3J = 5.4$ Hz, 1H), 7.78 (H_a , d, $^3J = 5.4$ Hz, 1H), 7.43 (H_c , d, $^3J = 5.4$ Hz, 1H), 2.62 (H_{SCH_3} , s, 3H), 2.60 (H_{SCH_3} , s, 3H). ^{13}C NMR (76 MHz, CDCl_3): 173.21, 149.06, 144.71, 140.23, 137.06, 133.99, 131.85, 131.45, 130.98, 126.06, 125.05, 123.76, 113.23, 19.55. EI-HRMS: found: 397.9045, calculated: 397.9056.



4,8-bis(4,5-bis(methylthio)-1,3-dithiol-2-ylidene)-4,8-dihydrobenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene dithiéo-exTTF

To a solution of **13** (380 mg, 1.25 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (10 mL) at -78°C under argon, was added slowly *n*-butyl lithium (0.784 mL, 1.25 mmol, 1.6 M). The solution was stirred at this temperature for 1 h and a solution of **14** (100 mg, 25 mmol) in anhydrous tetrahydrofuran (10 mL) at -78°C under argon was added *via* cannula. The mixture was stirred 1 h at -78°C and overnight at room temperature. The solvent was removed under vacuum. The residue was treated with water and extracted with dichloromethane. The organic extracts were washed with water, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed under vacuum. A chromatography column on silica gel was performed using alumina solid deposition and dichloromethane/petroleum ether (50/50) as eluent. The compound **dithiéo-exTTF** was recrystallized in dichloromethane/methanol system. Crystals of the compound were obtained (50 mg, 35 %). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.61 (H_b , d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 7.39 (H_a , d, $J = 5.4$ Hz, 2H), 2.61 (H_{SCH_3} , s, 12H). EI-HRMS: found: 575.8456, calculated 575.8459.

ⁱ Y. Wang, D. L. Frattarelli, A. Facchetti, E. Cariati, E. Tordin, R. Ugo, C. Zuccaccia, A. Macchioni, S. L. Wegener, C. L. Stern, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8005-8015.

ⁱⁱ P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, *Organometallics* **1996**, 15, 904-908.

ⁱⁱⁱ N. P. E. Barry, J. Furrer, J. Freudenreich, G. Süß-Fink, B. Therrien, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 725-728.

^{iv} A. Müller, M. Raltschewa, M. Papp, *Chem. Ber.* **1942**, 75, 692-703.

-
- ^v P. Boldt, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1270-1280.
- ^{vi} T. S. Balaban, A. Eichhöfer, M. J. Krische, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 333-351.
- ^{vii} W.-S. Li, Y. Yamamoto, T. Fukushima, A. Saeki, S. Seki, S. Tagawa, H. Masunaga, S. Sasaki, M. Takata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8886-8887.
- ^{viii} M. C. Hersmis, A. J. H. Spiering, R. J. M. Waterval, J. Meuldijk, J. A. J. M. Vekemans, L. A. Hulshof, *Org. Process Res. Dev.* **2001**, *5*, 54-60.
- ^{ix} K.-y. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2674-2683.
- ^x A. J. Moore, M. R. Bryce, *Synthesis* **1991**, *1991*, 26-28.
- ^{xi} A. J. Moore, M. R. Bryce, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1373-1376.
- ^{xii} P. Espinet, J. M. Martínez-Ilarduya, C. Pérez-Briso, A. L. Casado, M. A. Alonso, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 9-20.
- ^{xiii} B. Kobin, L. Grubert, S. Blumstengel, F. Henneberger, S. Hecht, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4383-4390.
- ^{xiv} Suzuki, K., Tominaga, M., Kawano, M. and Fujita, M. *Chem. Commun.* **2009**, 1638.

Annexes

Annexe 1 : Électrochimie

Annexe 2 : Électrocristallisation

Annexe 3 : Spectroélectrochimie

Annexe 4 : RMN

Annexe 5 : Spectrométrie de masse

Annexe 6 : Données cristallographiques

Annexe 1 : Électrochimie

L'électrochimie est une méthode de caractérisation des propriétés électroniques des molécules. En particulier, la voltammétrie cyclique permet d'analyser le caractère donneur ou accepteur d'une molécule. Cette analyse consiste à relever les variations de courant lors d'un balayage de potentiel appliqué à la solution. La courbe ainsi obtenue est appelée voltammogramme cyclique ou encore voltampérogramme cyclique ($i = f(E)$) (Figure 135). Il est possible d'en extraire les potentiels d'oxydation et de réduction des espèces en solution.

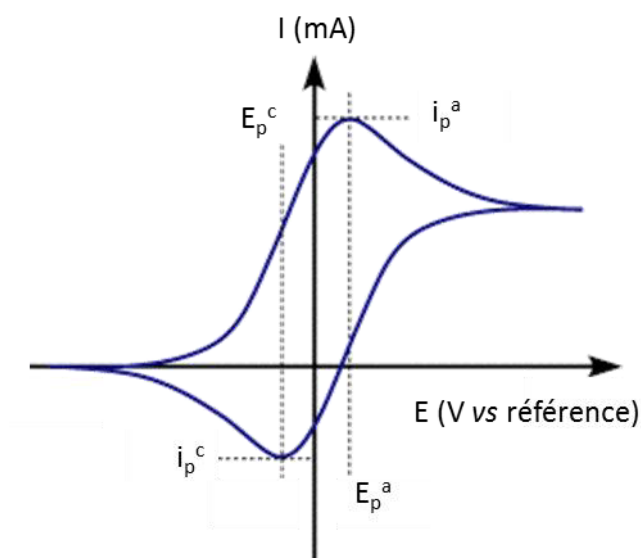


Figure 135 : Voltammogramme cyclique réversible.

Dans le cadre de cette thèse, le montage utilisé est constitué d'une cellule d'électrolyse contenant une solution dans laquelle a été dissous le composé à étudier ($C = 10^{-4}$ – 10^{-3} M) ainsi qu'un électrolyte support ($n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$) dont le rôle est d'assurer le passage des électrons lors de l'expérience. L'appareillage de mesure est constitué d'un générateur, nommé potentiostat, qui permet d'appliquer un potentiel, sur lequel sont connectées trois électrodes qui plongent dans la solution (Figure 136) :

- une électrode de travail, sur laquelle se produisent les réactions électrochimiques (ici platine ou carbone vitreux)
- une contre-électrode en fil de platine permettant de fermer le circuit d'électrolyse,
- une électrode de référence (Ag/AgNO_3 ou un fil d'argent) par rapport à laquelle est mesuré le potentiel de l'électrode de travail.

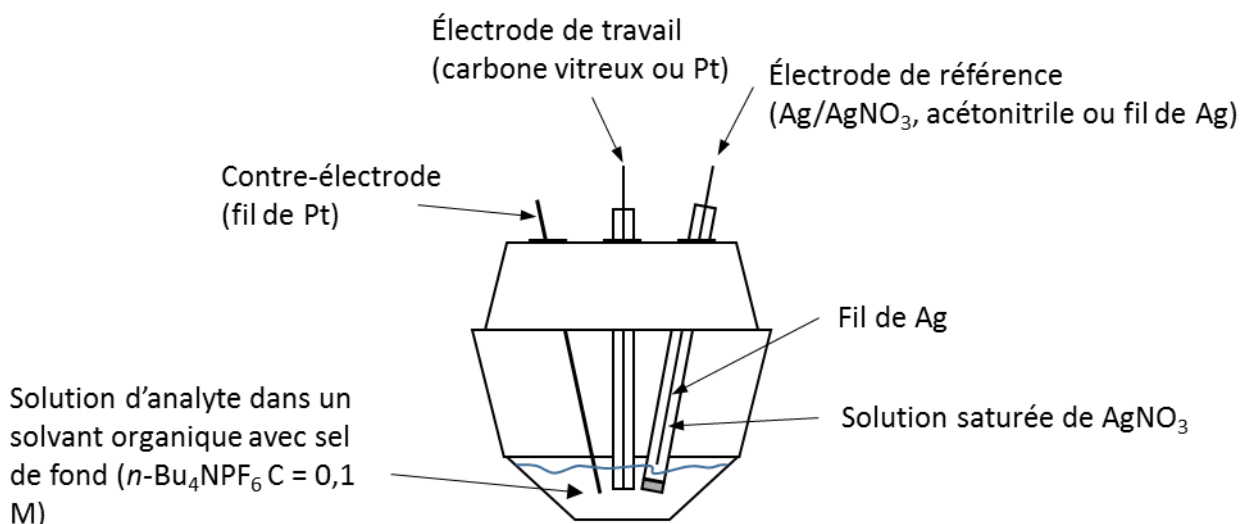


Figure 136 : Schéma d'une cellule de mesure de voltammétrie cyclique.

Le graphe intensité-potentiel ou voltampérogramme obtenu permet, dans le cas d'un système réversible, l'obtention des paramètres suivant :

- le potentiel de pic cathodique (E_{pc}) et le potentiel de pic anodique (E_{pa})
- l'intensité de courant du pic cathodique (I_{pc}) et l'intensité de courant du pic anodique (I_{pa}).

Il est possible de relier le rapport de concentration ($\frac{[Ox]}{[Red]}$) d'un couple redox au potentiel par l'équation de Nernst :

$$E = E^0 + \frac{0,59}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Avec E^0 = potentiel standard du couple redox.

Enfin, dans le cas d'un processus réversible le nombre d'électrons n échangés par molécule est donné par la relation :

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \Delta E_p = |E_{pa} + E_{pc}| = \frac{0,59}{n} \text{ (mV)}$$

Note : dans ce manuscrit tous les potentiels mesurés sont calibrés par rapport au couple ferrocène/ferricinium (Fc/Fc⁺).

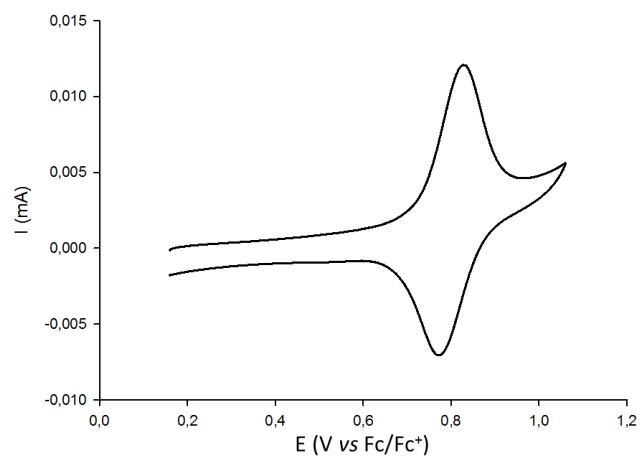


Figure 137 : Voltammogramme cyclique en couche mince du complexe Pd(dppf)(OTf)_2 : $C = 10^{-3} \text{ M}$ CH_3CN , $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ (0,1 M), 10 mV.s^{-1} , Pt, vs Fc/Fc^+ .

Annexe 2 : Électrocristallisation

L'électrocristallisation est une technique permettant de synthétiser des monocristaux de sels d'ions radicaux qu'ils soient isolants, conducteurs ou bien encore supraconducteurs.

Principe :

Le principe consiste à appliquer un courant faible entre deux électrodes afin d'oxyder ou de réduire un précurseur moléculaire électroactif en espèce ionique stable. Cette espèce ionique générée à l'électrode de travail peut si les conditions sont favorables précipiter ou cristalliser avec un contre-ion issu de l'électrolyte support.

La figure suivante illustre le cas où l'espèce électroactive D est un donneur d'électrons, comme par exemple un dérivé du TTF. D est oxydé à l'anode en radical cation $D^{\bullet+}$ (ou D^{2+} le cas échéant) et A^- est le contre-anion provenant de l'électrolyte support. Le sel de cations radicaux formé possède dans ce cas une stoechiométrie 1/1.

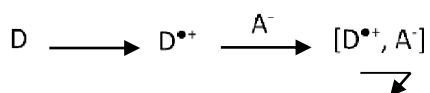


Schéma 40 : Formation d'un sel de cation radicaux $[D^{\bullet+}, A^-]$.

Technique :

- La cellule

Une cellule d'électrocristallisation (Figure 138) classique est constituée par un tube de verre en forme de U (contenance ≈ 15 mL). Un verre fritté sépare les deux compartiments anodique et cathodique. L'ensemble de la cellule contient la solution du sel de fond, le compartiment de travail contient en plus l'espèce électroactive. Le verre fritté évite la diffusion de l'espèce électroactive dans les deux compartiments et surtout empêche la diffusion des espèces réduites (oxydées) à la cathode (anode) qui pourraient polluer le sel.

L'utilisation de cellules extrêmement propres est primordiale. Leur nettoyage est réalisé en plongeant les cellules dans des bains successifs d'un mélange (H_2SO_4/H_2O_2) puis dans un bain d'eau. Elles sont, par la suite lavées successivement à l'eau, à l'éthanol, au méthanol et enfin à l'acétone.



Figure 138 : Photo d'une cellule d'électrocrystallisation.

- Les électrodes

Elles sont constituées par un fil de platine de 1 mm de diamètre et de 2 cm de longueur. La surface des électrodes doit être extrêmement propre car elle est le siège de la cristallisation. Les électrodes sont nettoyées mécaniquement à l'aide de papier de verre puis électrochimiquement par électrolyse d'une solution de H_2SO_4 1 M. Les impuretés sont ainsi décrochées par dégagement gazeux alternativement de H_2 et O_2 à la surface de l'électrode.

Paramètres :

- Le solvant

De préférence, il faut que le solvant permette de solubiliser au moins partiellement le donneur, et totalement le sel de fond. Il est également préférable d'utiliser des solvants dans lesquels le donneur à l'état oxydé n'est pas (ou moins) soluble. Des mélanges de solvants peuvent être utilisés. La pureté des solvants est également un paramètre important. Dès lors, les solvants utilisés sont de la gamme HPLC et sont systématiquement filtrés sur de alumine (basique, neutre ou acide selon les solvants). Avant de sceller la cellule, un dégazage à l'argon est réalisé.

- La densité de courant

Deux modes d'électrocrystallisation existent : le mode galvanostatique (intensité contrôlée) et le mode potentiostatique (potentiel contrôlé). Lors des expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, le mode galvanostatique a été utilisé. L'intensité délivrée permet de contrôler le nombre d'électrons délivrés à la cathode, et donc de contrôler le nombre de cations formés à l'anode. Par conséquent, la vitesse de croissance cristalline est constante et permet l'obtention de cristaux de meilleure qualité. Les intensités appliquées sont généralement de l'ordre du μA . Il est possible de déterminer le temps nécessaire pour oxyder totalement le composé introduit par l'équation suivante :

$$Q = i \cdot t = nNF$$

$$t = \frac{nNF}{i}$$

Avec :

Q : la charge (s.A)

i : le courant (A)

t : le temps (s)

n : le nombre d'électrons mis en jeu dans le processus

N : le nombre de moles de composé donneur

F : la constante de Faraday = $96\,500 \text{ s.A.mol}^{-1}$

De fait, plus le courant appliqué est faible et plus la vitesse de cristallisation est faible : il faudra donc favoriser des densités de courant faible qui favorisent la formation de cristaux de qualité.

- La concentration

Les espèces électroactives sont généralement introduites à des concentrations comprises entre 10^{-4} M et 10^{-3} M. Le sel de fond quant à lui est en excès (10^{-1} M) car en plus d'apporter un contre-ion, il doit assurer la conductivité ionique dans la cellule.

- La température

C'est un facteur essentiel qui permet également de contrôler la vitesse de cristallisation du sel formé. Le produit de solubilité est une fonction thermodynamique de la température, plus elle est élevée, et plus la solubilité du sel augmente. Ainsi, la croissance des cristaux est plus lente lorsque la température est élevée. Une précipitation lente favorise la cristallisation et permet aussi d'obtenir des cristaux de plus grande taille. Dans la pratique, les cellules d'électrocristallisation sont placées dans des bains ou des armoires thermostatés dont les températures sont généralement comprises entre 10 et 45°C.

- La nature de l'anion

Présent dans l'électrolyte support, il sert à compenser dans les cristaux du sel obtenu, les charges positives liées à l'oxydation de l'espèce organique. Il est généralement utilisé sous forme de sel de tétrabutylammonium (ou de tétraphényl phosphonium) de l'anion. Son impact sur la cristallisation est difficile à anticiper.

Conditions expérimentales utilisés lors des manipulations d'électrocristallisation

Donneur	exTTF(4-Py)₄	4,8 mg
Anion	<i>n</i> Bu ₄ NPF ₆	27 mg
Solvant	CH ₂ Cl ₂ (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5 μ A
Température		20°C
Durée		9 jours
Résultat		Cristaux noirs



Donneur	AA6	20 mg
Anion	<i>n</i> Bu ₄ NPF ₆	30 mg
Solvant	CH ₃ CN (alumine neutre)	12 mL
Intensité du courant		0,5 μ A 5 jours puis 1 μ A
Température		20°C
Durée		20 jours
Résultat		Précipité noir

Donneur	AA6	19 mg
Anion	<i>n</i> Bu ₄ NPF ₆	28 mg
Solvant	CH ₃ CN (alumine neutre)	12 mL
Intensité du courant		0,5 μ A 5 jours puis 1 μ A
Température		20°C
Durée		19 jours
Résultat		Précipité noir

Donneur	AA6	20 mg
Anion	<i>n</i> Bu ₄ NPF ₆	30 mg
Solvant	CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN 50/50 (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5 μ A 5 jours puis 1 μ A
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		Précipité noir

Donneur	AA6	20 mg
Anion	<i>n</i> Bu ₄ NPF ₆	30 mg
Solvant	CH ₃ CN (alumine neutre)	12 mL
Intensité du courant		0,5 μ A 5 jours puis 1 μ A
Température		30°C
Durée		15 jours
Résultat		Précipité noir

Donneur	AA6	20 mg
Anion	<i>n</i> Bu ₄ NPF ₆	30 mg
Solvant	CH ₃ CN (alumine neutre)	12 mL
Intensité du courant		0,5 µA 5 jours puis 1 µA
Température		10°C
Durée		15 jours
Résultat		Précipité noir

Donneur	AA6	20 mg
Anion	(PPh ₄) ₄ [Re ₆ Se ₆ (CN) ₆]	18 mg
Solvant	CH ₃ CN (alumine neutre)	12 mL
Intensité du courant		0,5 µA
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		Précipité orange

Donneur	AA6	20 mg
Anion	(<i>n</i> Bu ₄ N)(Mo ₆ O ₁₉)	15 mg
Solvant	CH ₃ CN (alumine neutre)	12 mL
Intensité du courant		0,5 µA
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		Précipité orange

Donneur	exTTF(4-Py)₄(NOSbF₆)₄	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu ₄ NPF ₆	30 mg
Solvant	CH ₂ Cl ₂ (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5 µA
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		Précipité orange

Donneur	exTTF(4-Py)₄(NOSbF₆)₄	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu ₄ NCIO ₄	25 mg
Solvant	CH ₂ Cl ₂ (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5 µA
Température		20°C
Durée		15 jours
Résultat		Précipité orange

Donneur	(dithieno)exTTF	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu ₄ NPF ₆	38 mg
Solvant	CH ₂ Cl ₂ (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5 µA
Température		20°C
Durée		20 jours
Résultat		Précipité violet foncé

Donneur	(dithieno)exTTF	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu ₄ NPF ₆	32 mg
Solvant	CH ₂ Cl ₂ (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5 µA
Température		20°C
Durée		20 jours
Résultat		Quelques cristaux pourpres

Donneur	(dithieno)exTTF	5 mg
Anion	<i>n</i> Bu ₄ NClO ₄	29 mg
Solvant	CH ₂ Cl ₂ (alumine basique)	12 mL
Intensité du courant		0,5 µA
Température		20°C
Durée		20 jours
Résultat		Précipité violet foncé

Annexe 3 : Spectroélectrochimie

La spectroélectrochimie consiste à coupler une mesure électrochimique et une mesure spectroscopique. Cette technique est complémentaire à l'électrochimie. Le but de cette expérience est d'acquérir des spectres UV-vis-proche infrarouge (ou de fluorescence) résolus ou non dans le temps lors d'une expérience d'électrochimie, en l'occurrence lors de la voltampérométrie cyclique. Plus spécifiquement, cette technique permet de détecter des signatures spectroscopiques d'espèces générées en fonction du potentiel appliqué. On peut ainsi obtenir des informations structurales ou électroniques.

La cellule de spectroélectrochimie a été fabriquée en téflon, matière qui résiste aux solvants organiques couramment utilisés (dichlorométhane, acétonitrile, ...). Trois électrodes sont utilisées comme lors des expériences classiques de mesures électrochimiques. Il est possible de régler la position de l'électrode de travail grâce à une vis micrométrique qui permet de travailler en régime de diffusion semi-infinie. La source lumineuse est fournie par des fibres optiques multibrins. La lumière est réfléchiée par l'électrode de travail qui est en carbone vitreux ou en platine. Le signal est ensuite récupéré par la fibre optique et transmis à l'analyseur.

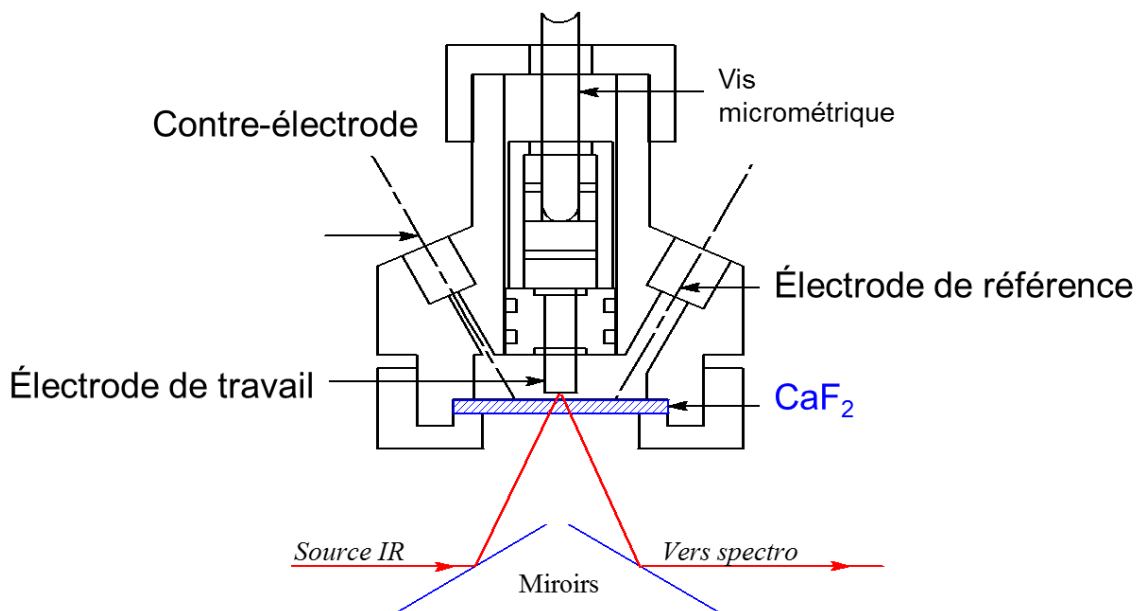


Figure 139 : Schéma d'une cellule de spectroélectrochimie.

Il est intéressant de noter que la gamme spectrale qu'il est possible d'étudier est particulièrement grande (200–2500 nm). Par ailleurs, la fréquence d'acquisition varie de 0,1 Hz à 500 Hz selon les besoins. Le dispositif fonctionne dans une gamme de température allant de -80°C à 80°C.

Annexe 4 : RMN

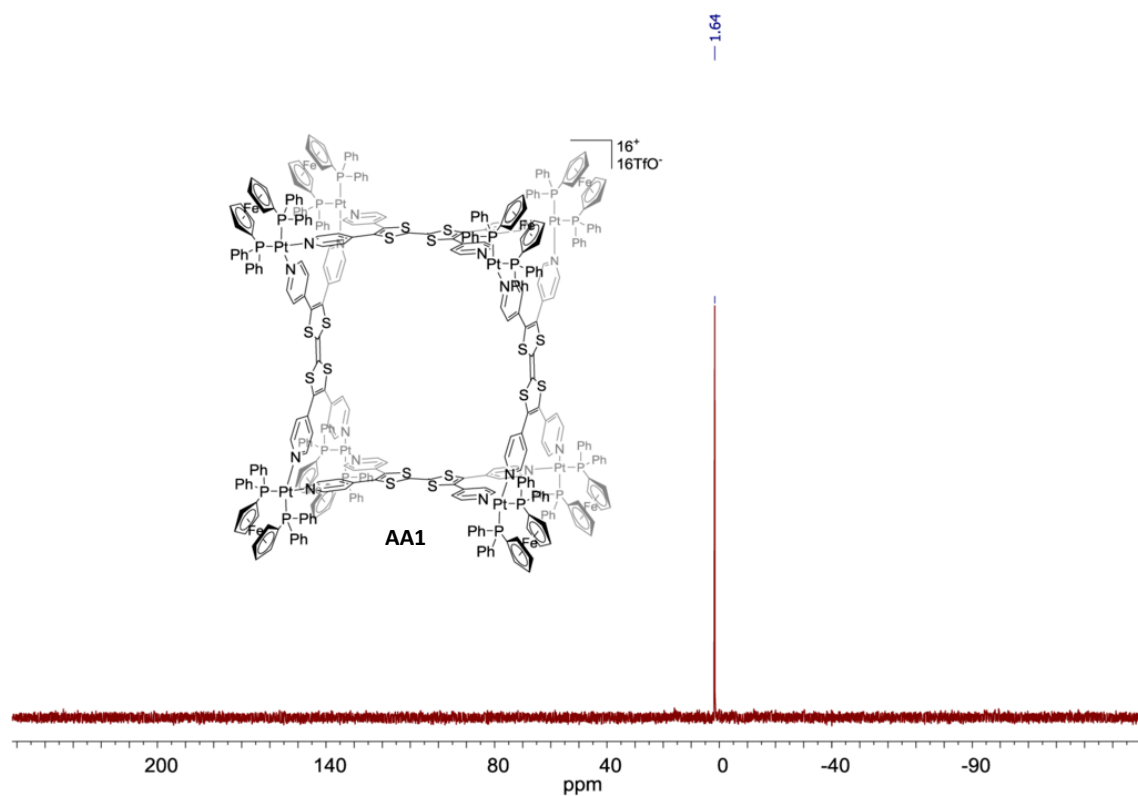


Figure 140 : RMN ^{31}P de **AA1** (CD_3NO_2).

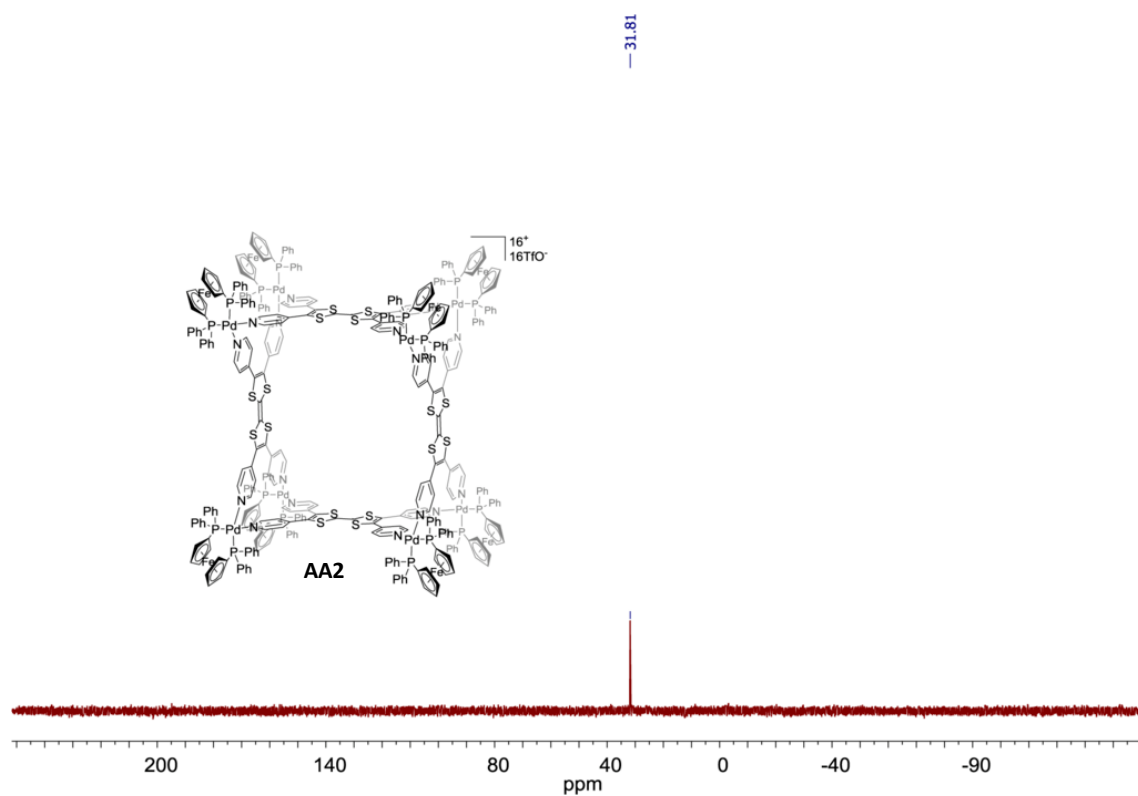


Figure 141 : RMN ^{31}P de **AA2** (CD_3NO_2).

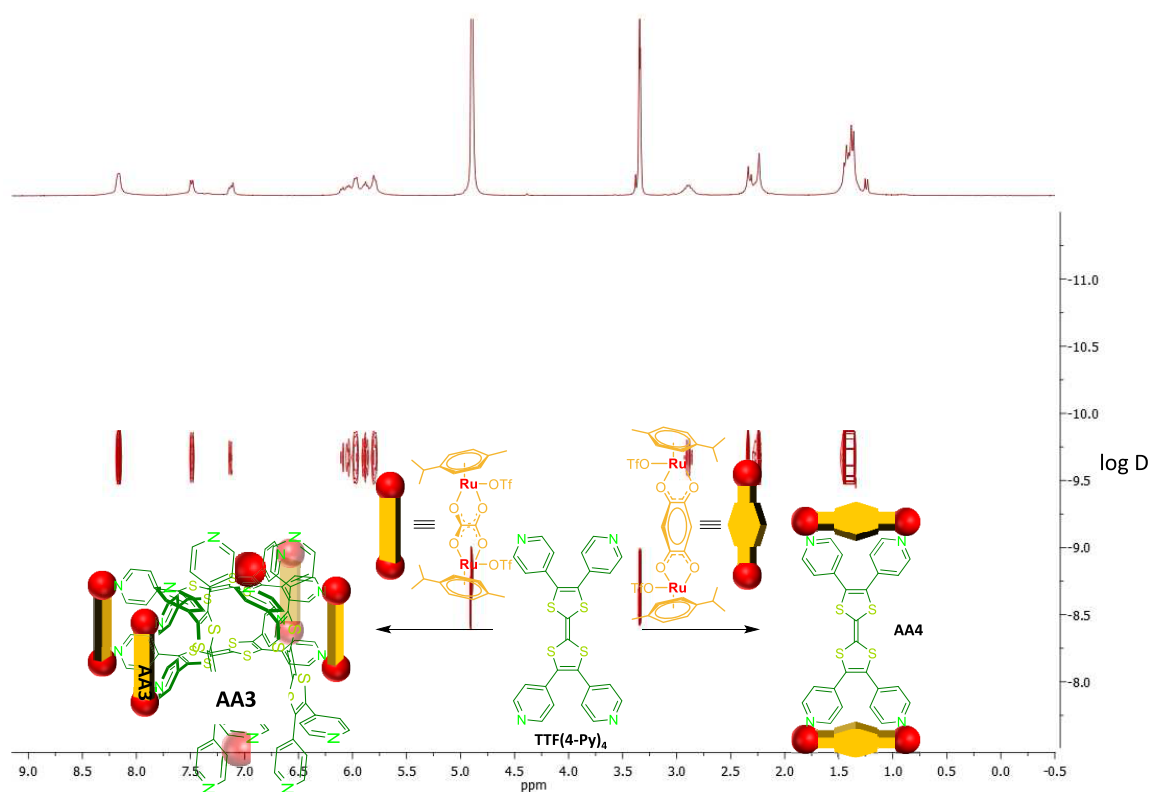


Figure 142 : RMN DOSY de **AA3** (MeOD) : $D = 2,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

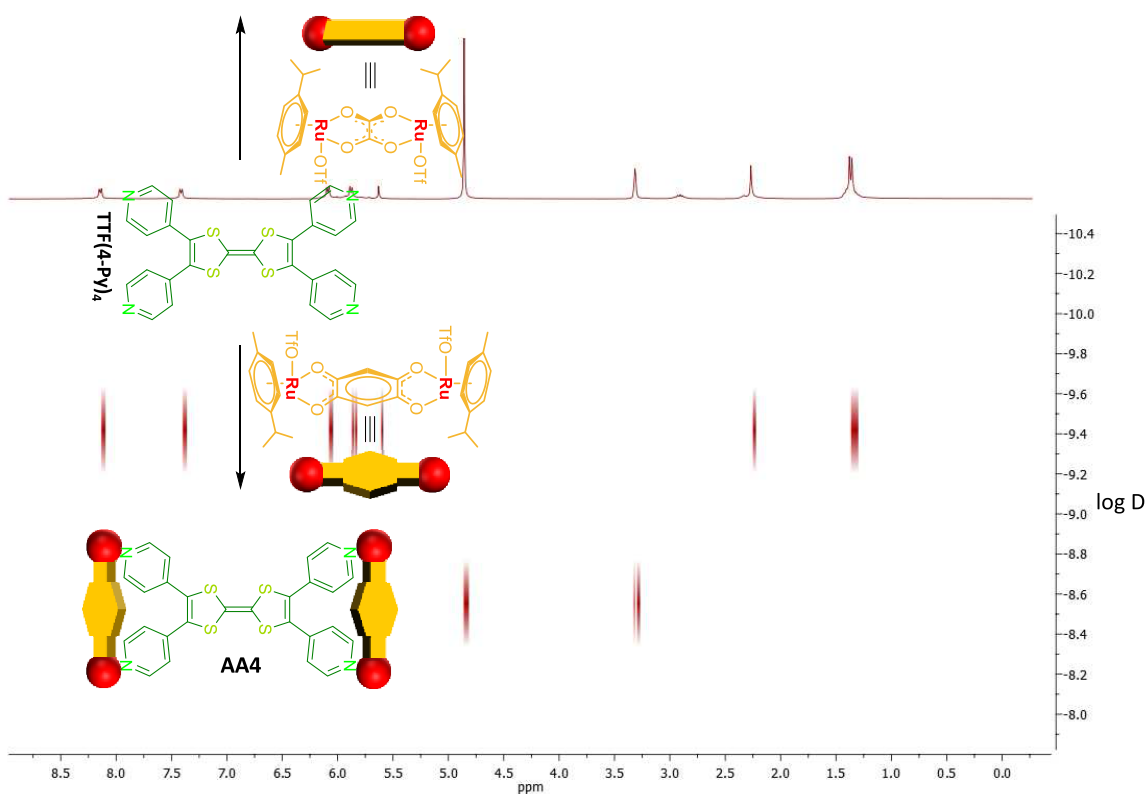


Figure 143 : RMN DOSY de **AA4** (MeOD) $D = 3,43 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

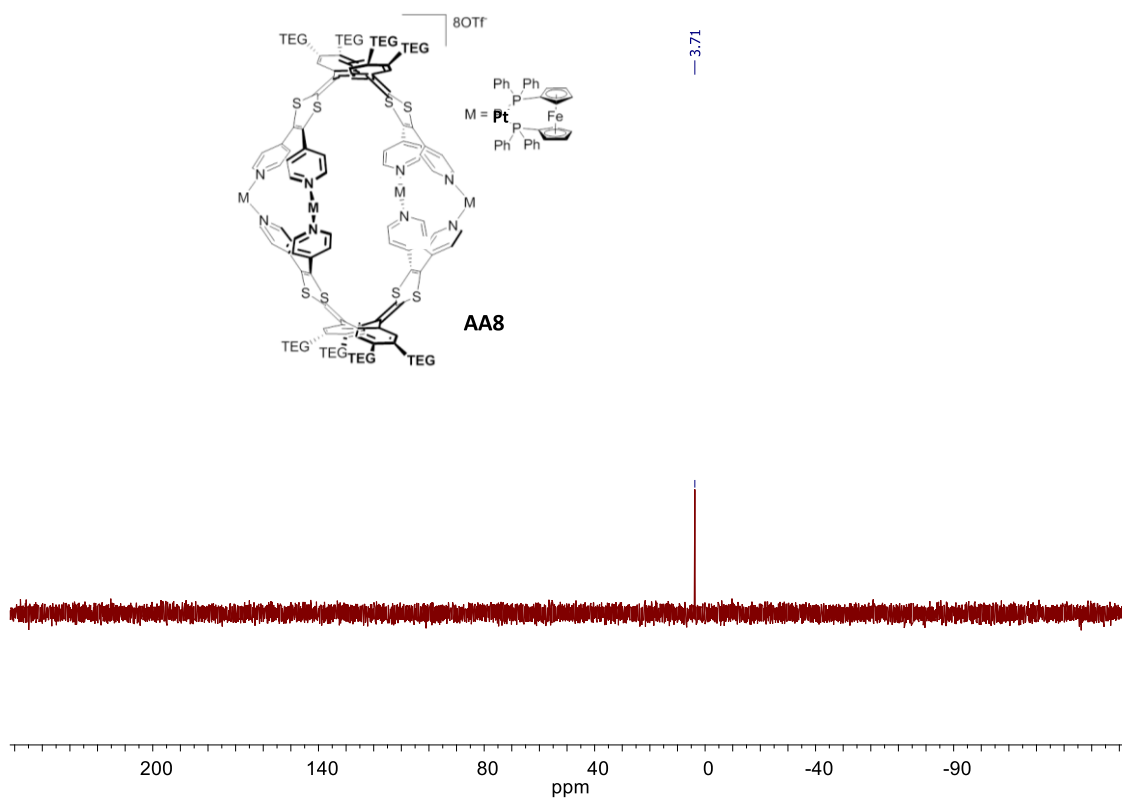


Figure 144 : RMN ^{31}P de **AA8** (CD_3NO_2).

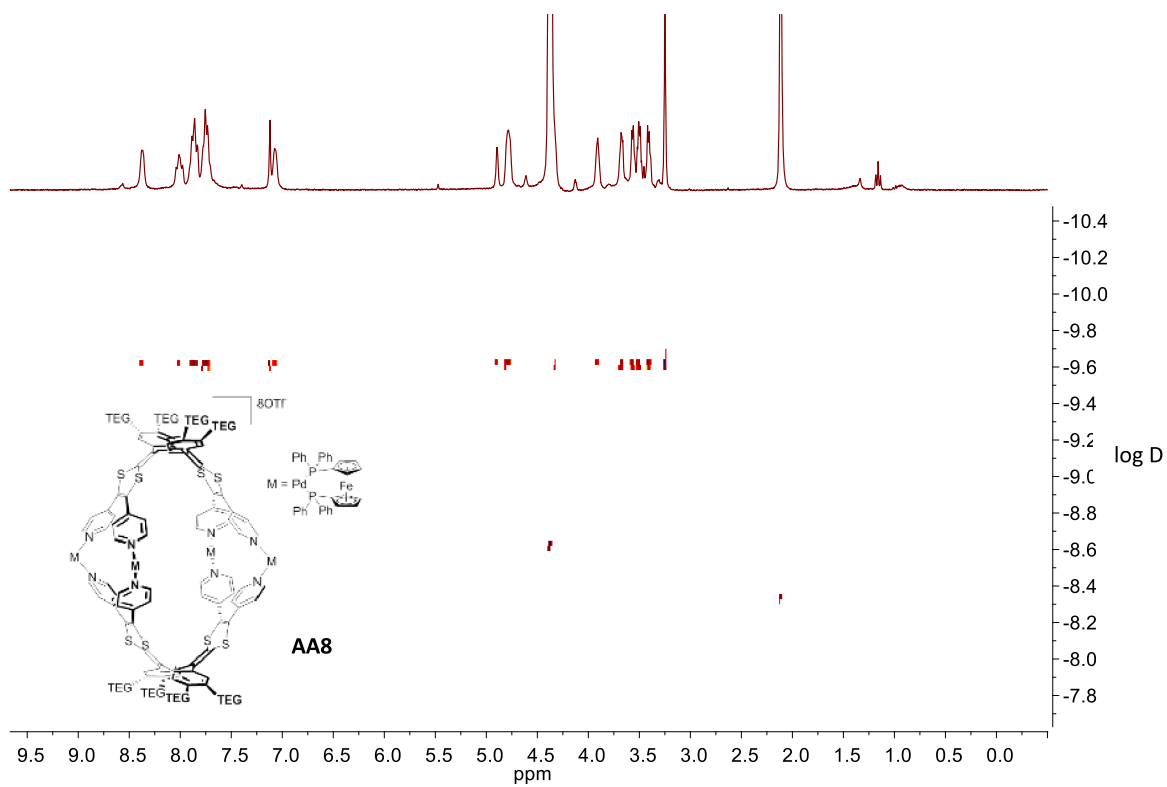


Figure 145 : RMN DOSY de **AA8** (CD_3NO_2) : $D = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

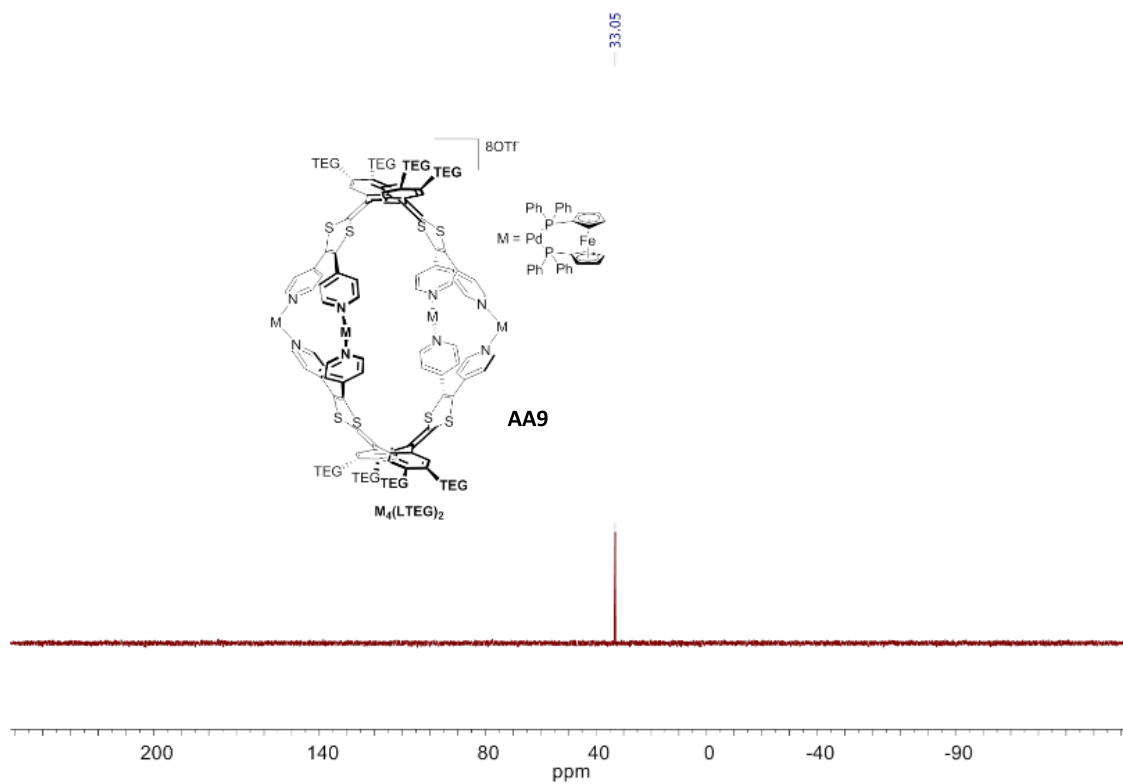


Figure 146 : RMN ^{31}P de **AA9** (CD_3CN).

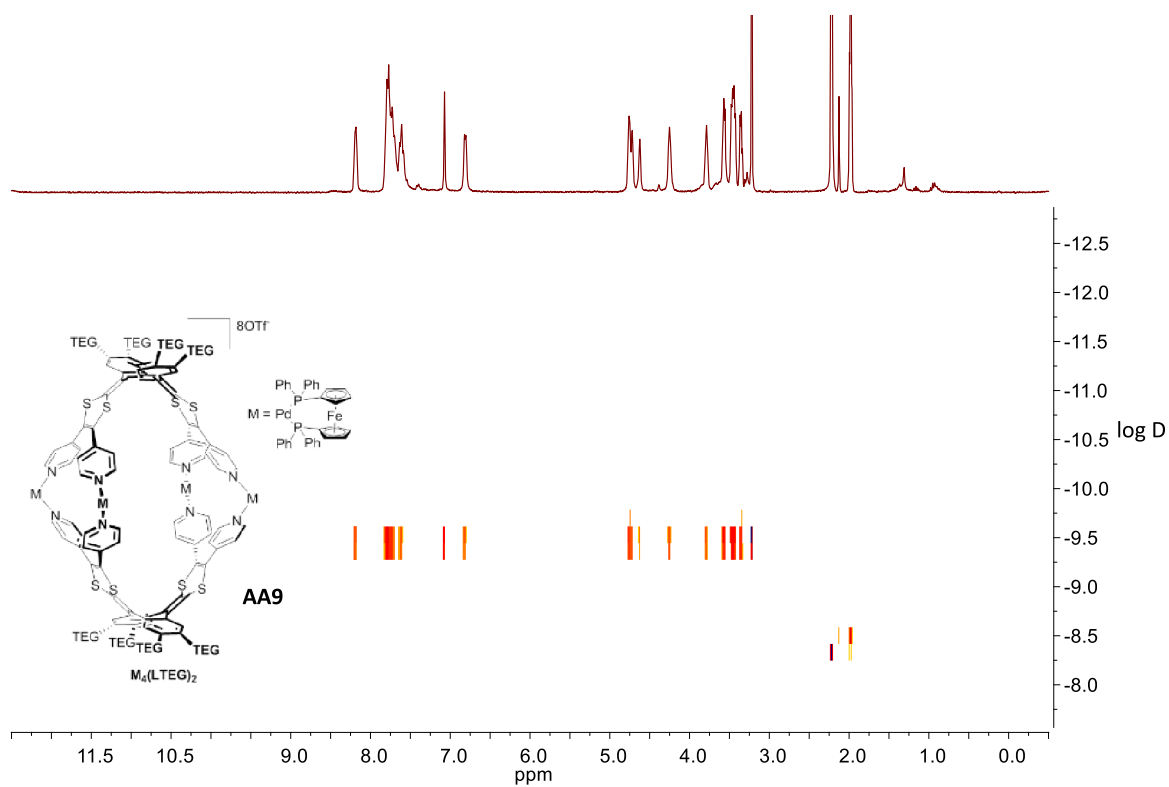


Figure 147 : RMN DOSY de **AA9** (CD_3CN) : $D = 4,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

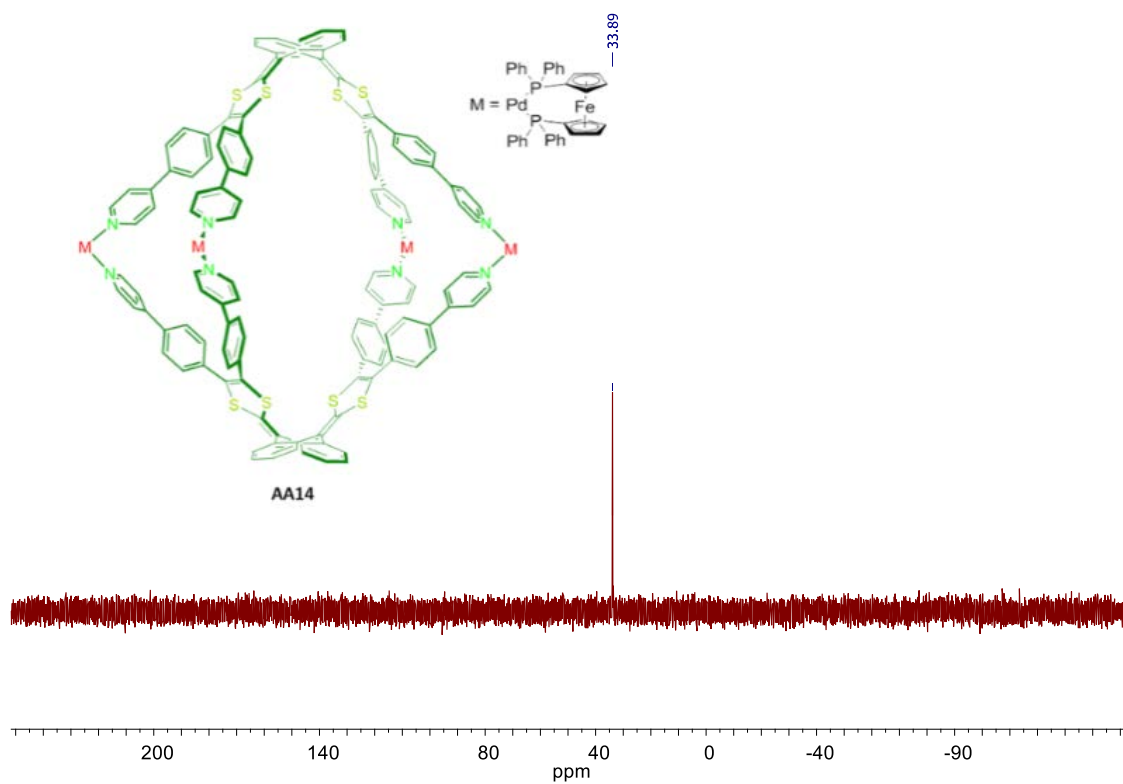


Figure 148 : RMN ^{31}P de **AA14** (CD_3NO_2).

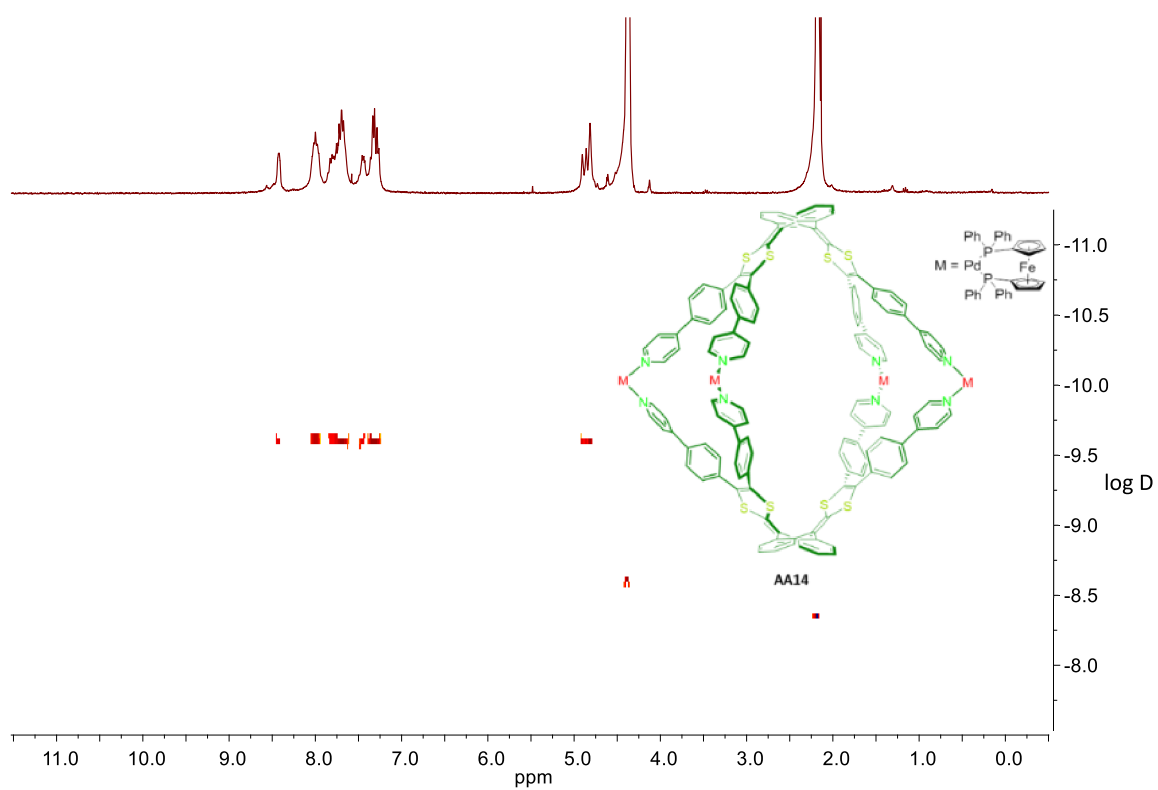


Figure 149 : RMN DOSY de **AA14** (CD_3NO_2) : $D = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

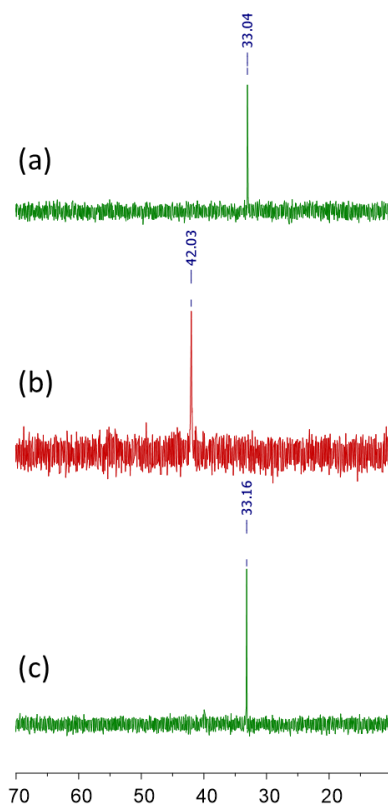


Figure 150 : Suivi RMN ^{31}P de l'oxydation et de la réduction de la cage **AA9**. (a) **AA9**, (b) après l'ajout de 4 éq. de NOSbF_6 et (c) après l'ajout d'un excès de PTF.

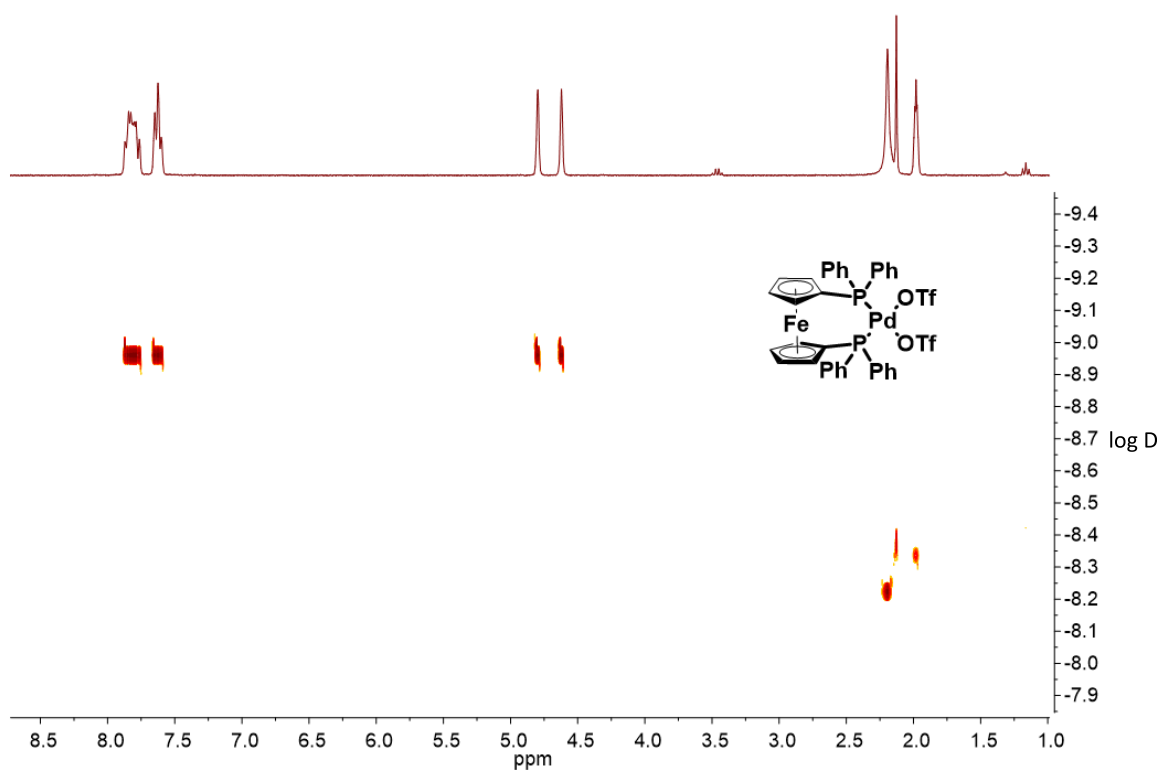


Figure 151 : RMN DOSY ^1H du complexe de $\text{Pd}(\text{dppf})(\text{OTf})_2$ (CD_3CN) : $D = 1,07 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

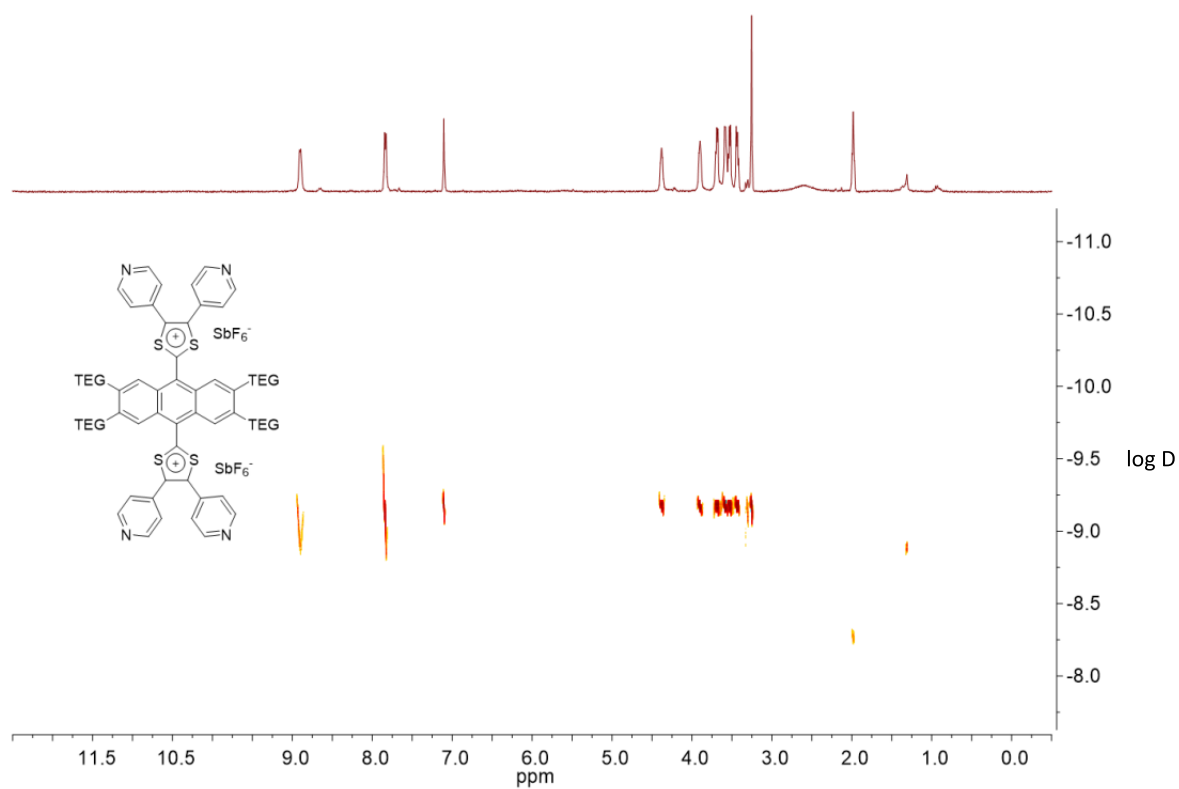


Figure 152 : RMN DOSY ^1H du ligand $\text{exTTF(TEG)}_4(\text{Py})_4$ oxydé (CD_3CN) : $D = 6,46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

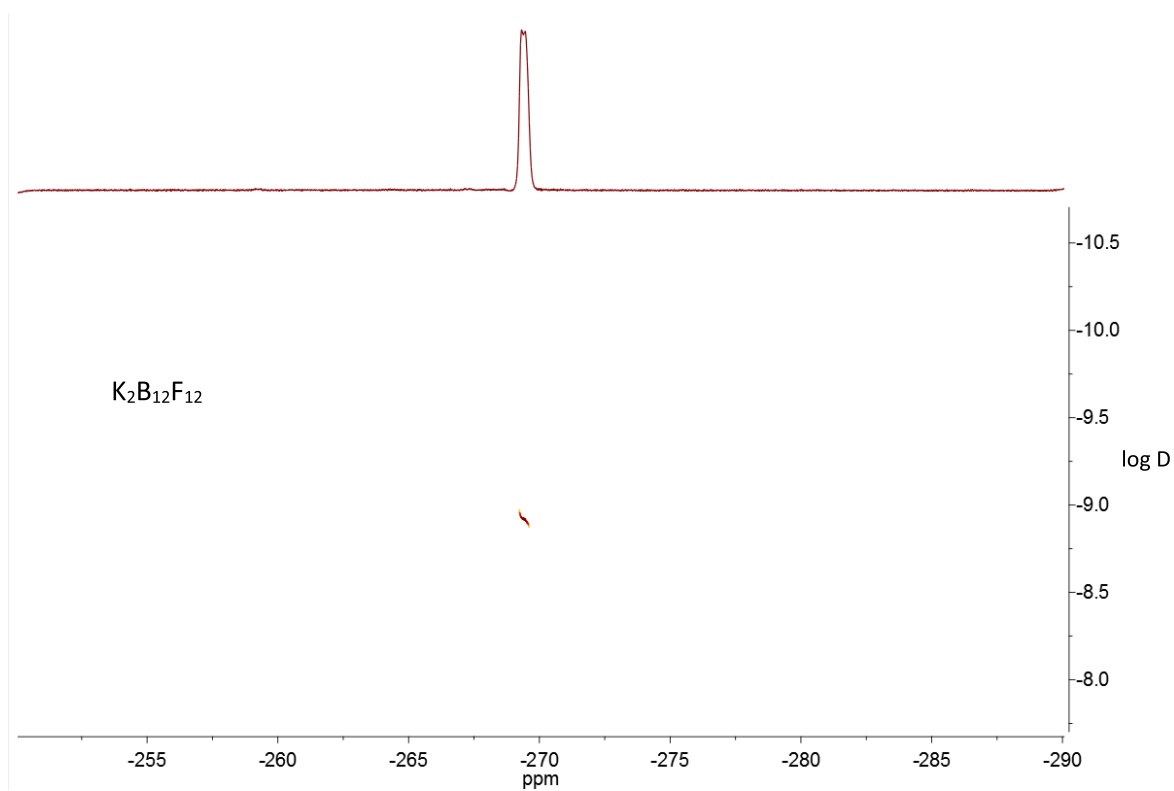


Figure 153 : RMN DOSY ^{19}F de $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ (CD_3CN) : $D = 1,23 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Annexe 5 : Spectrométrie de masse

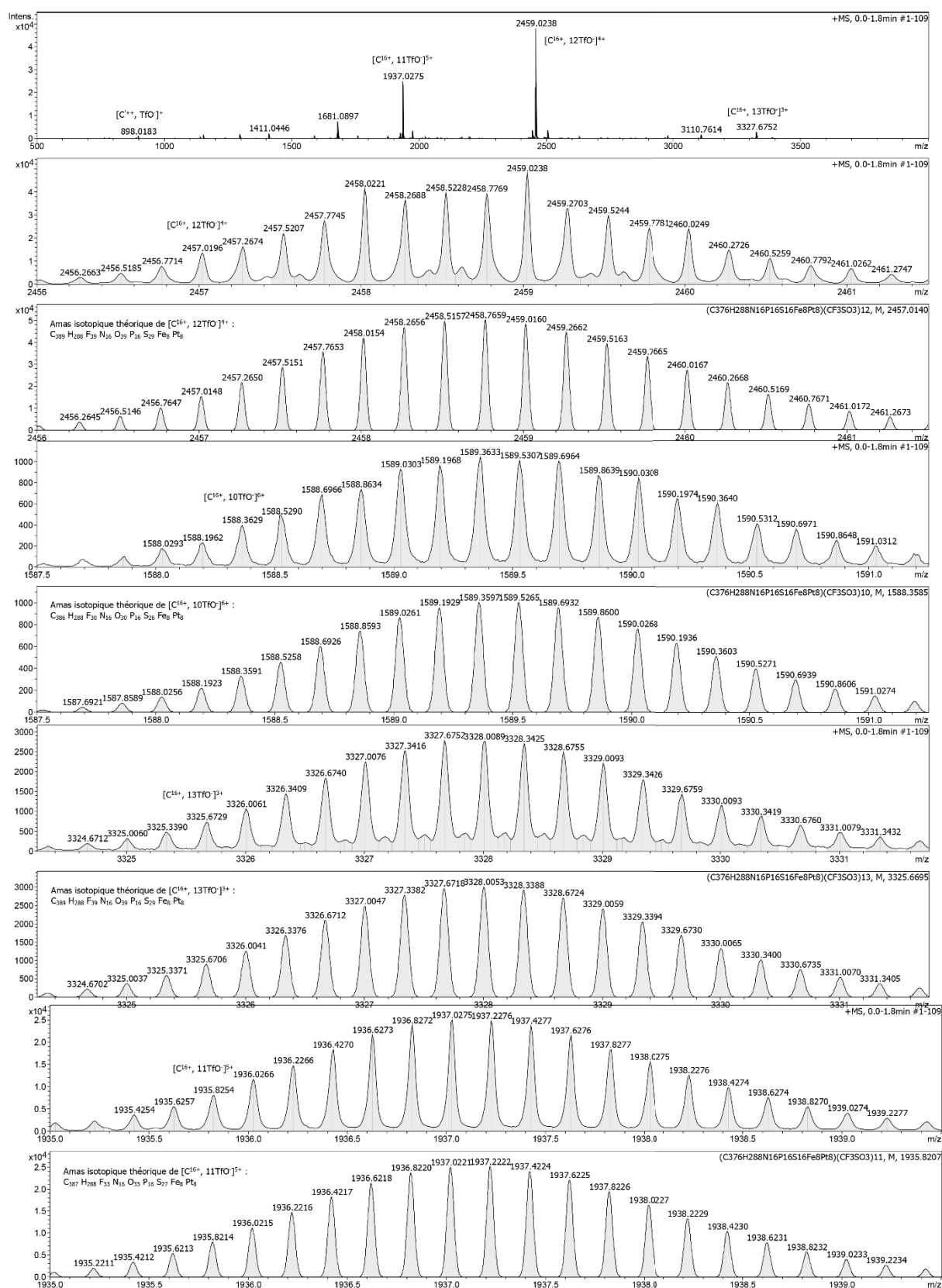


Figure 154 : Spectre de masse haute résolution ESI (Philippe Jéhant, CRMPO, Université de Rennes) de AA1.

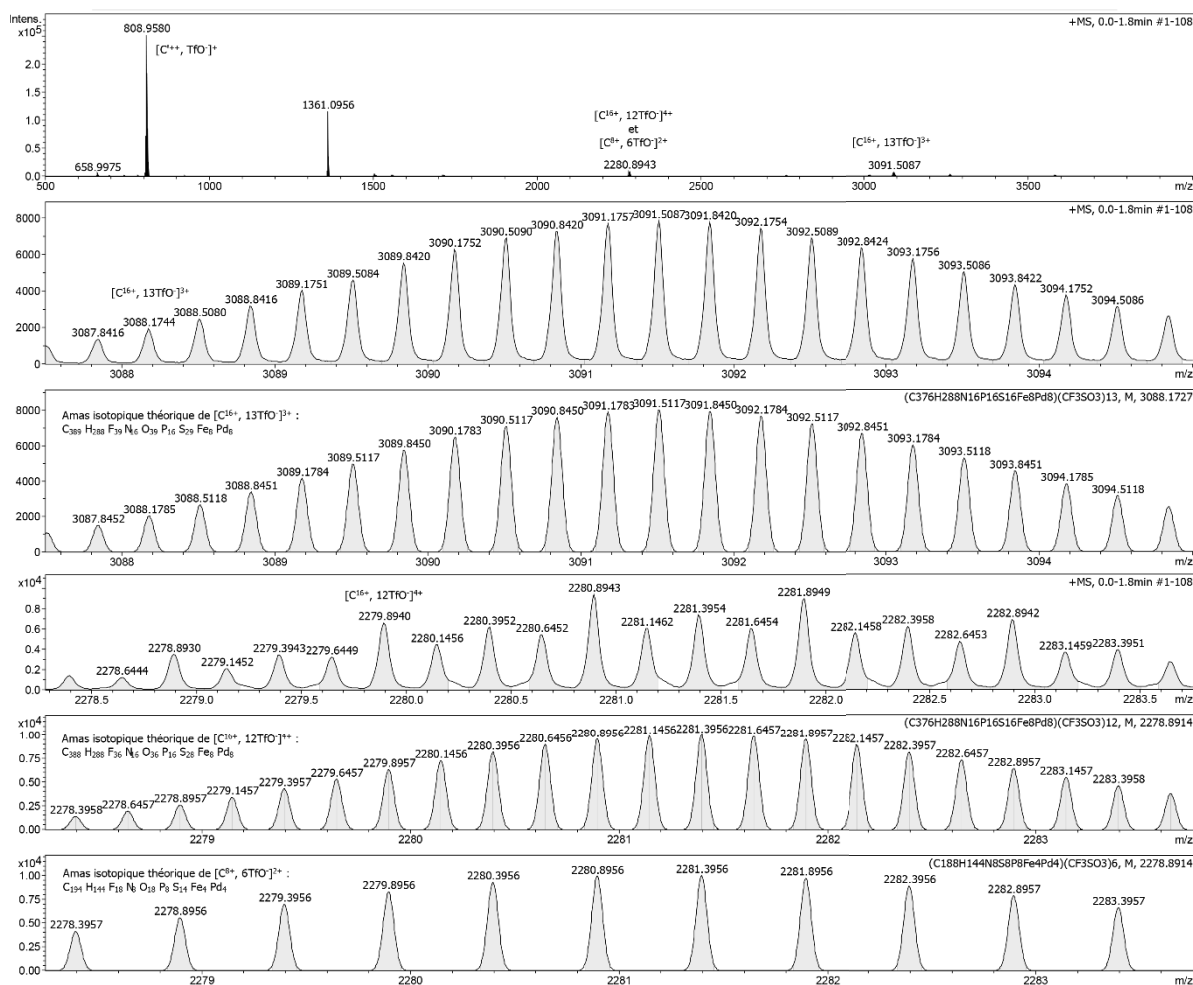


Figure 155 : Spectre de masse haute résolution ESI (Philippe Jéhant, CRMPO, Université de Rennes) de AA2.

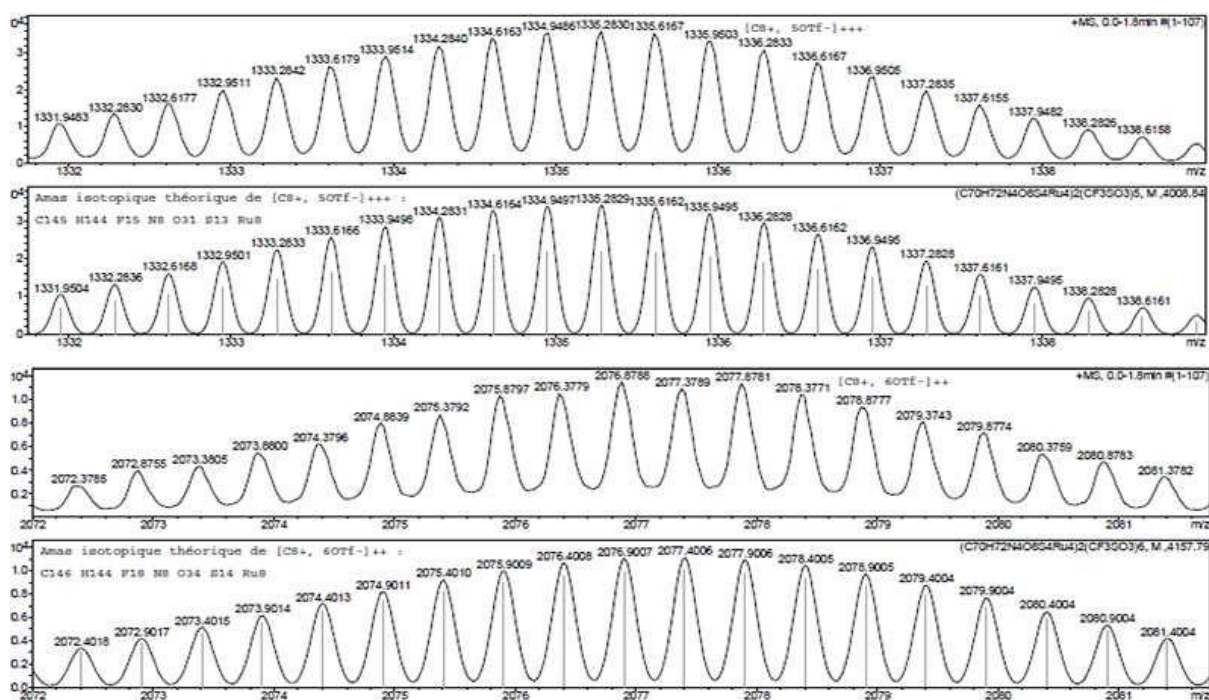


Figure 156 : Amas isotopiques de masse haute résolution ESI (Philippe Jéhant, CRMPO, Université de Rennes) de **AA3**.

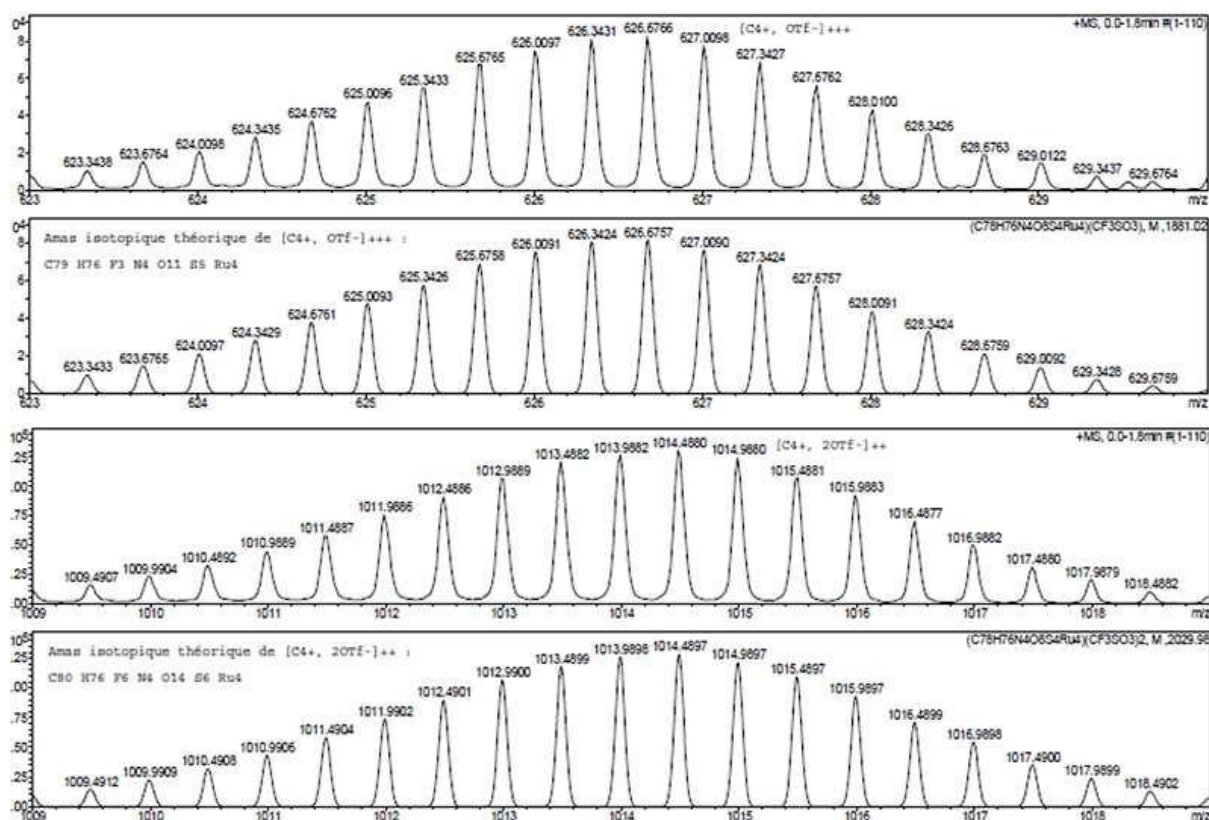


Figure 157 : Amas isotopiques de masse haute résolution ESI (Philippe Jéhant, CRMPO, Université de Rennes) de **AA4**.

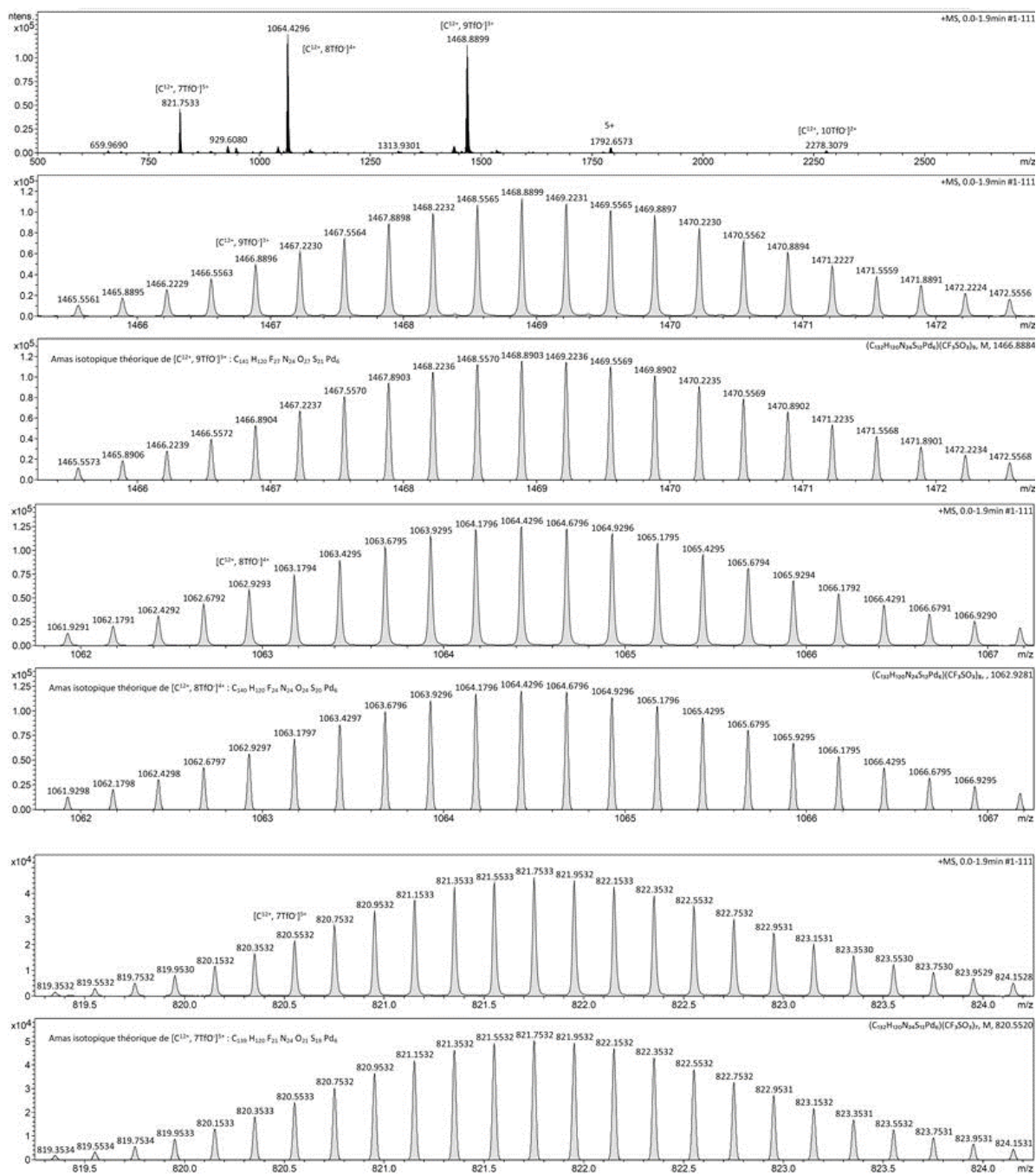


Figure 158 : Spectre de masse haute résolution ESI (Philippe Jéhant, CRMPO, Université de Rennes) de AA7.

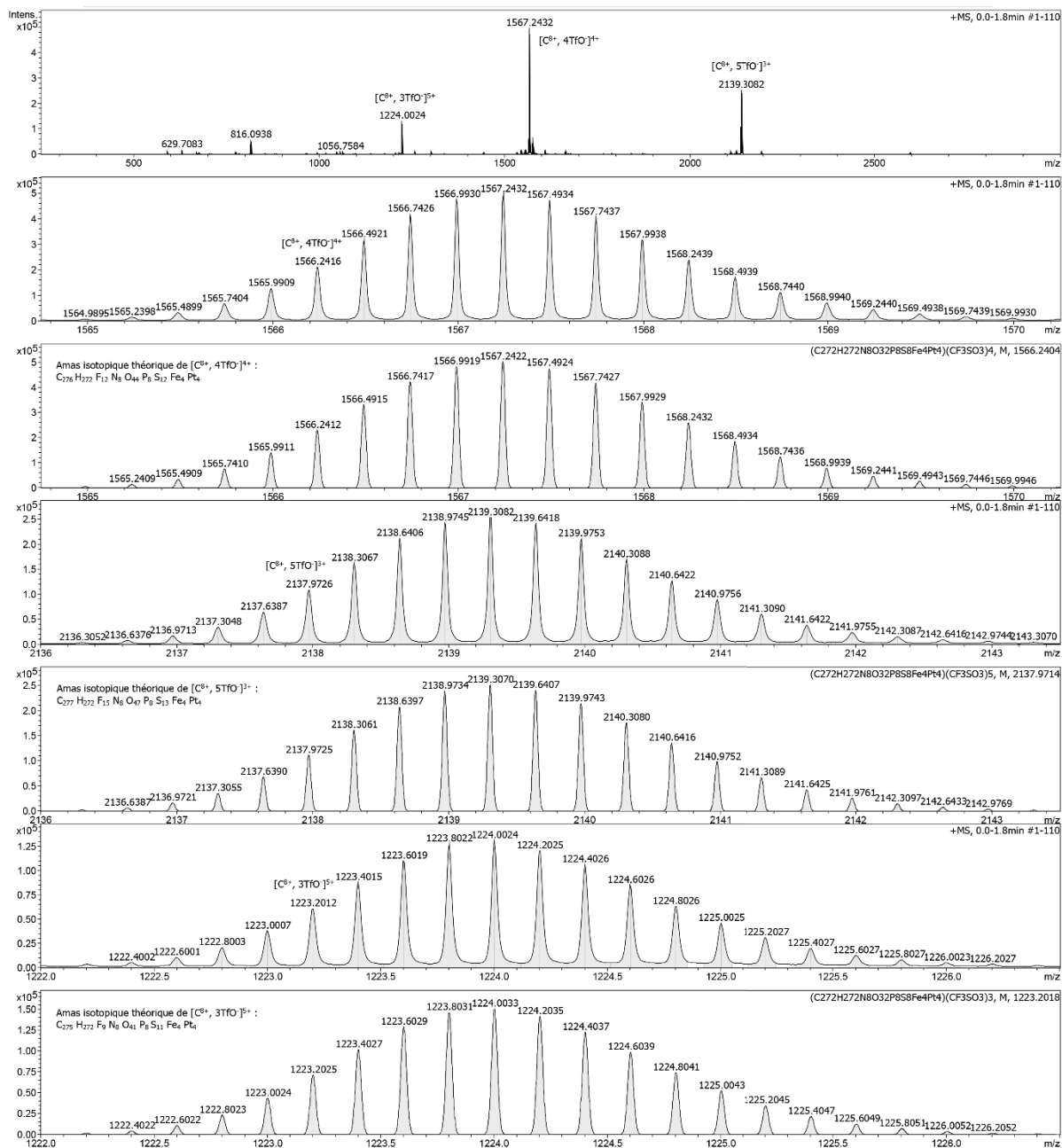


Figure 159 : Spectre de masse haute résolution ESI (Philippe Jéhant, CRMPO, Université de Rennes) de AA8.

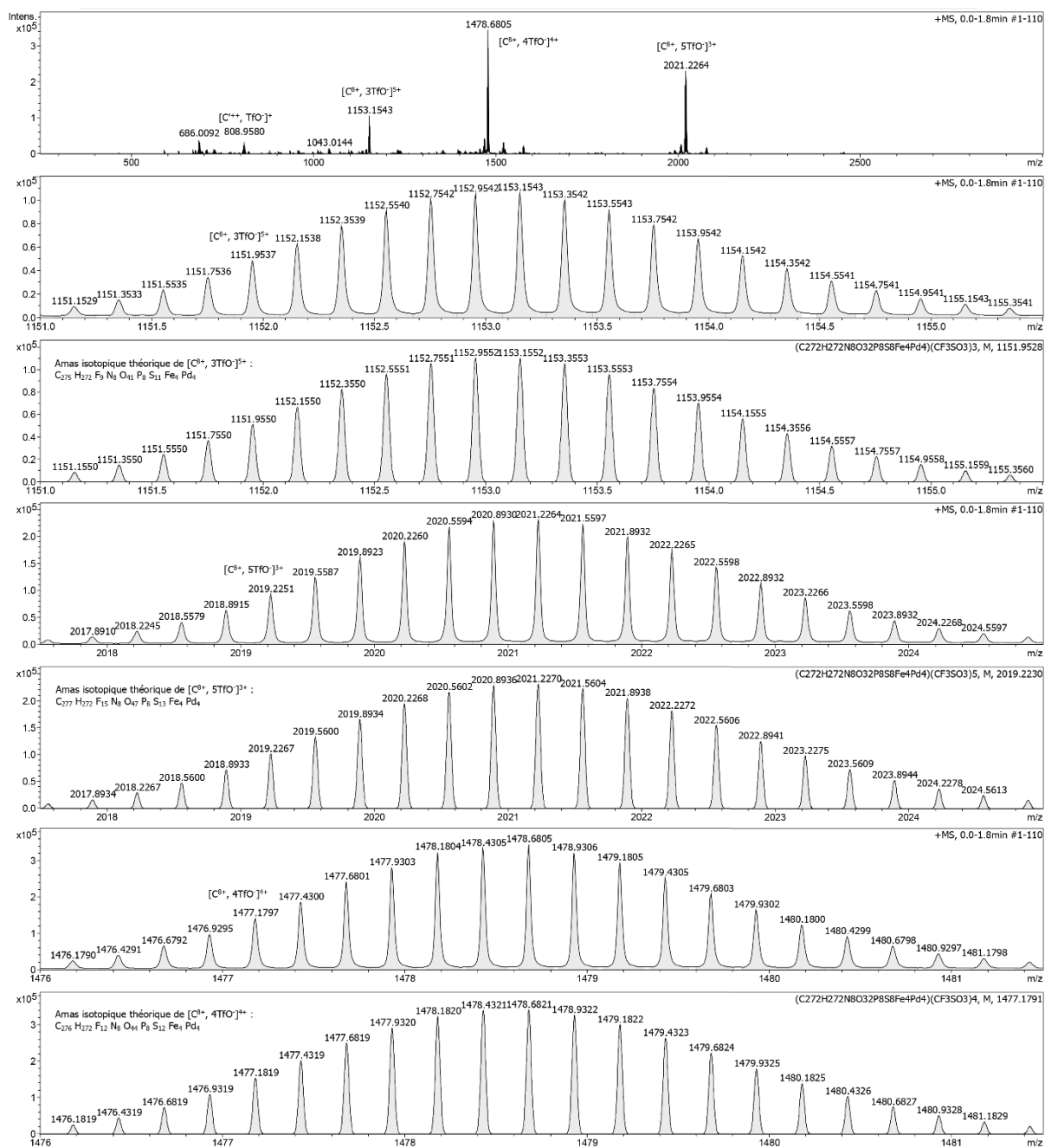


Figure 160 : Spectre de masse haute résolution ESI (Philippe Jéhant, CRMPO, Université de Rennes) de AA9.

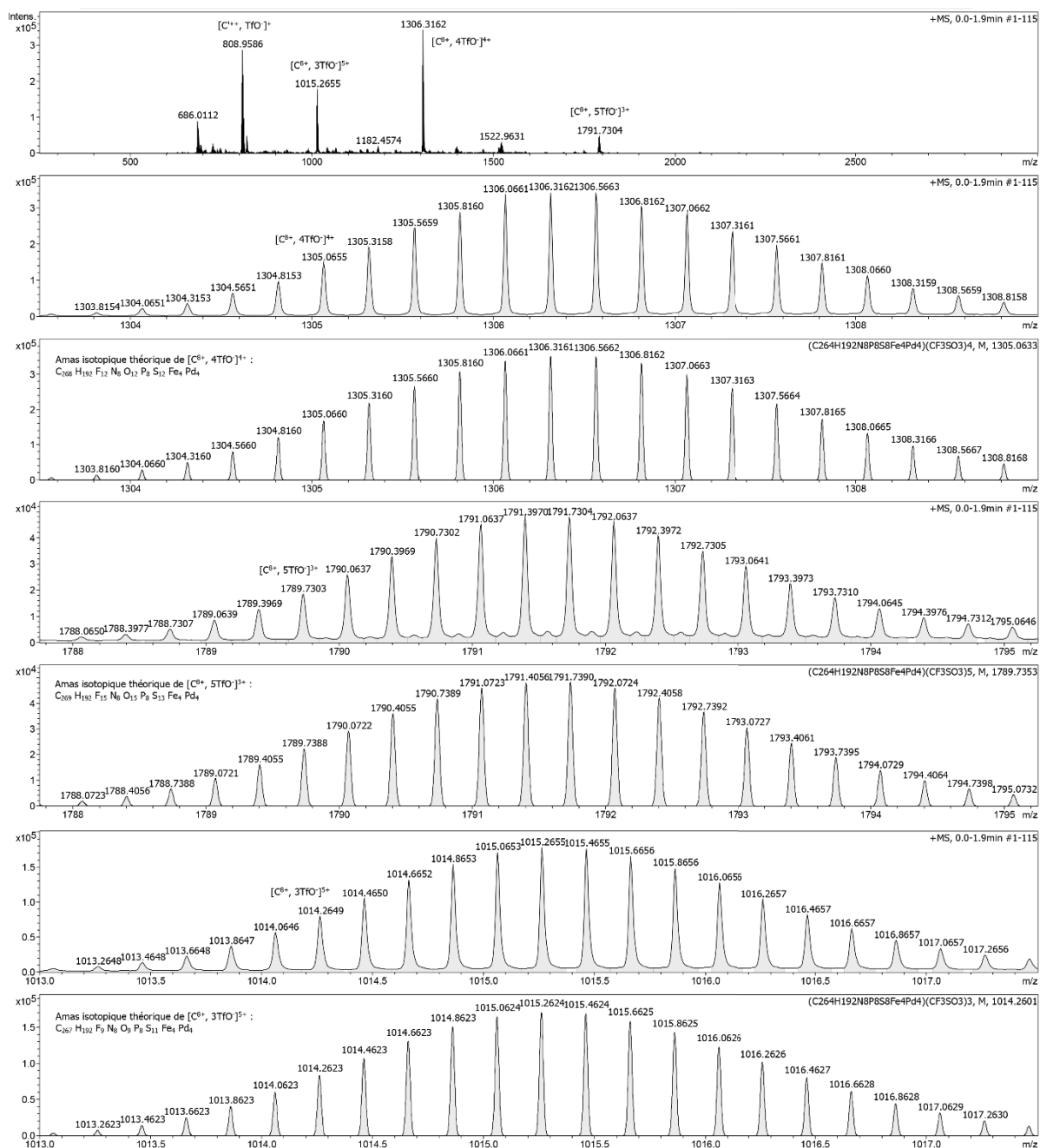


Figure 161 : Spectre de masse haute résolution ESI (Philippe Jéhant, CRMPO, Université de Rennes) de AA14.

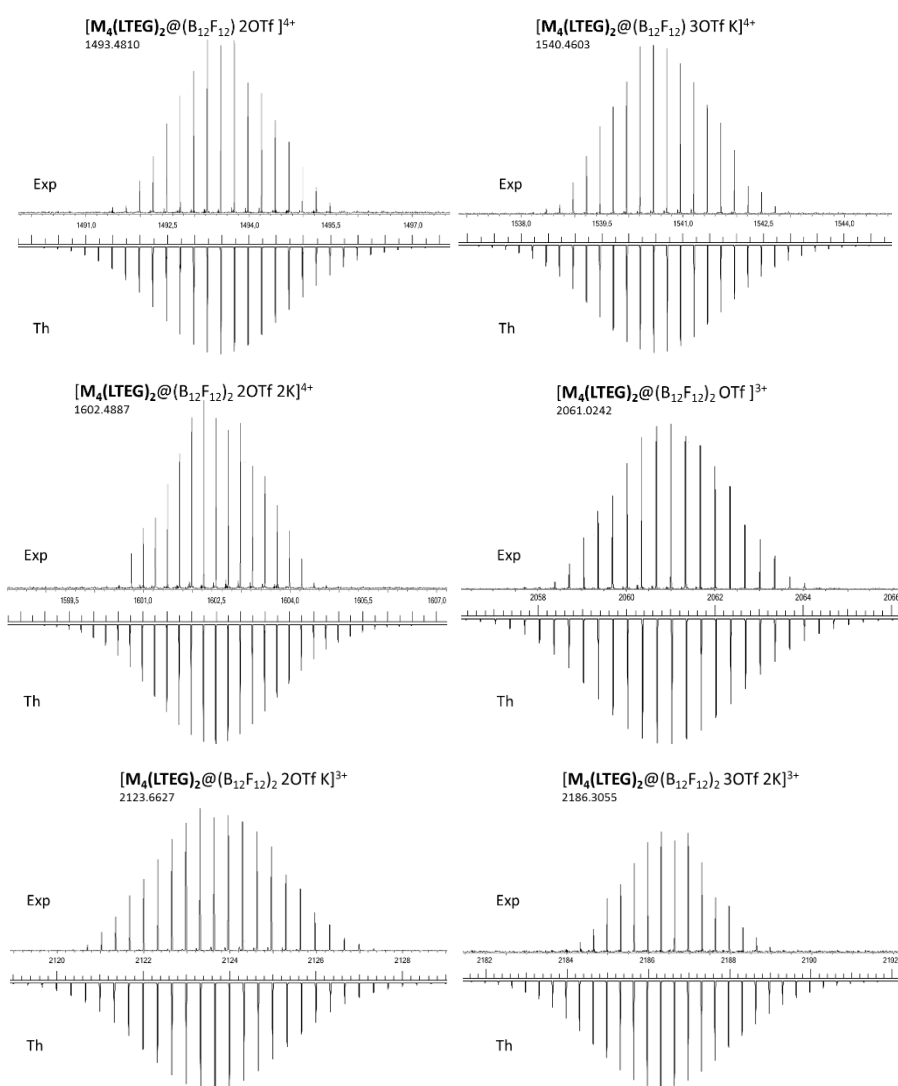
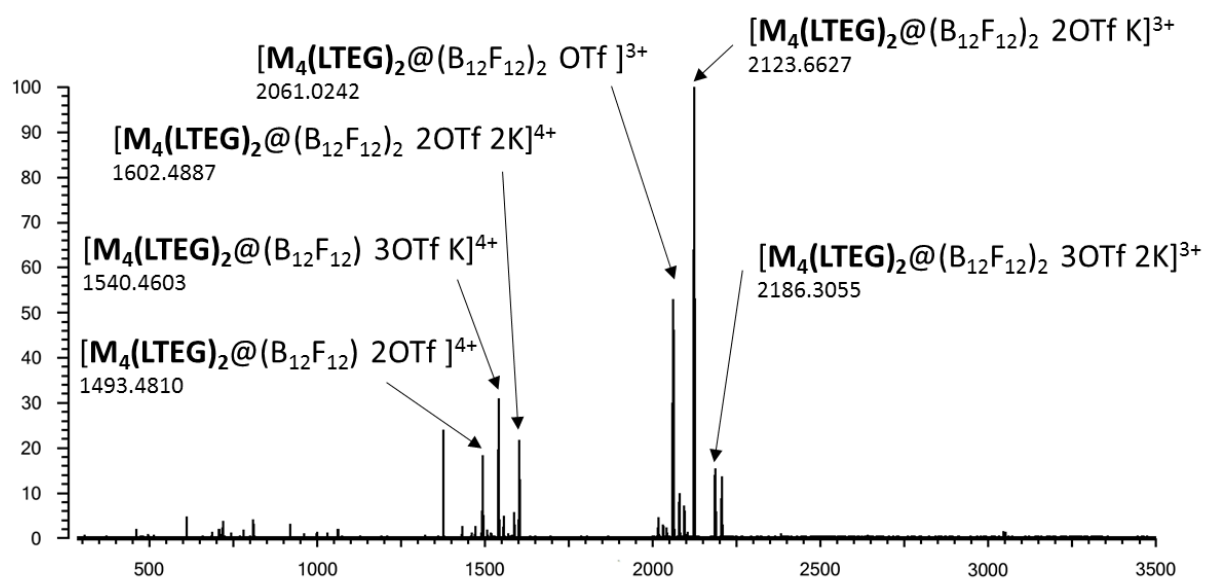
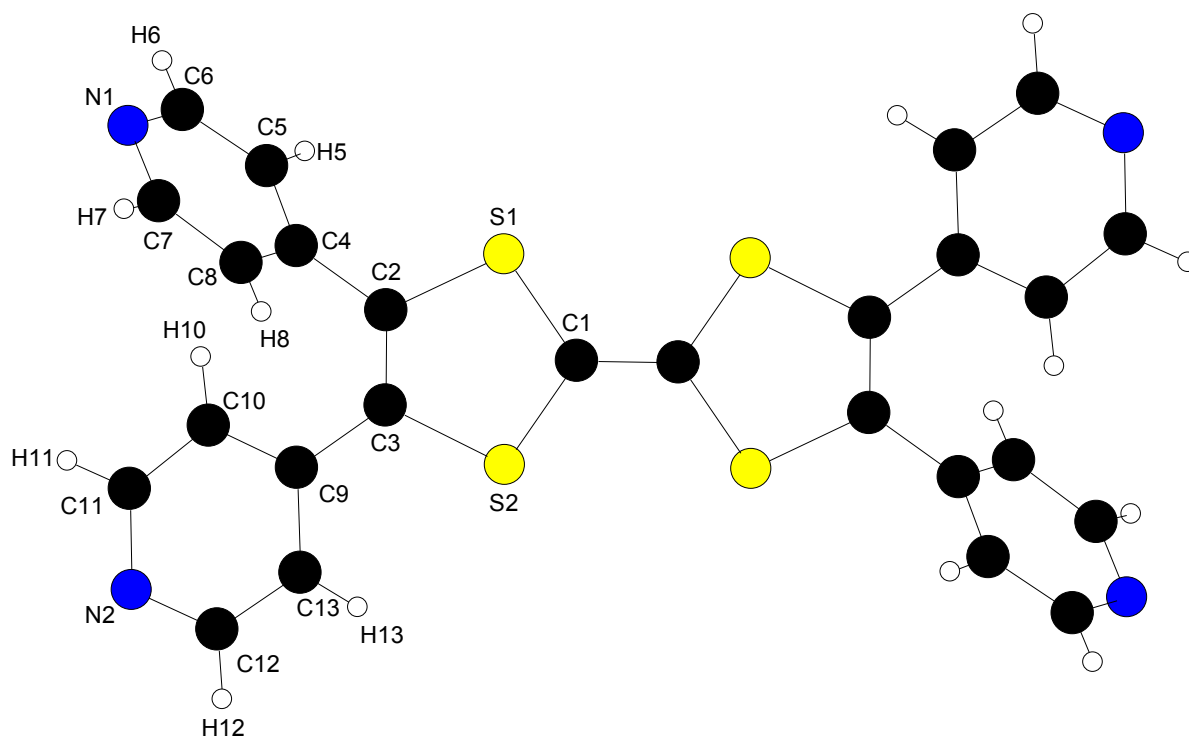


Figure 162 : Spectre de masse haute résolution ESI-FTICR de AA9 en présence de deux équivalents de $K_2B_{12}F_{12}$.

Annexe 6 : Données cristallographiques

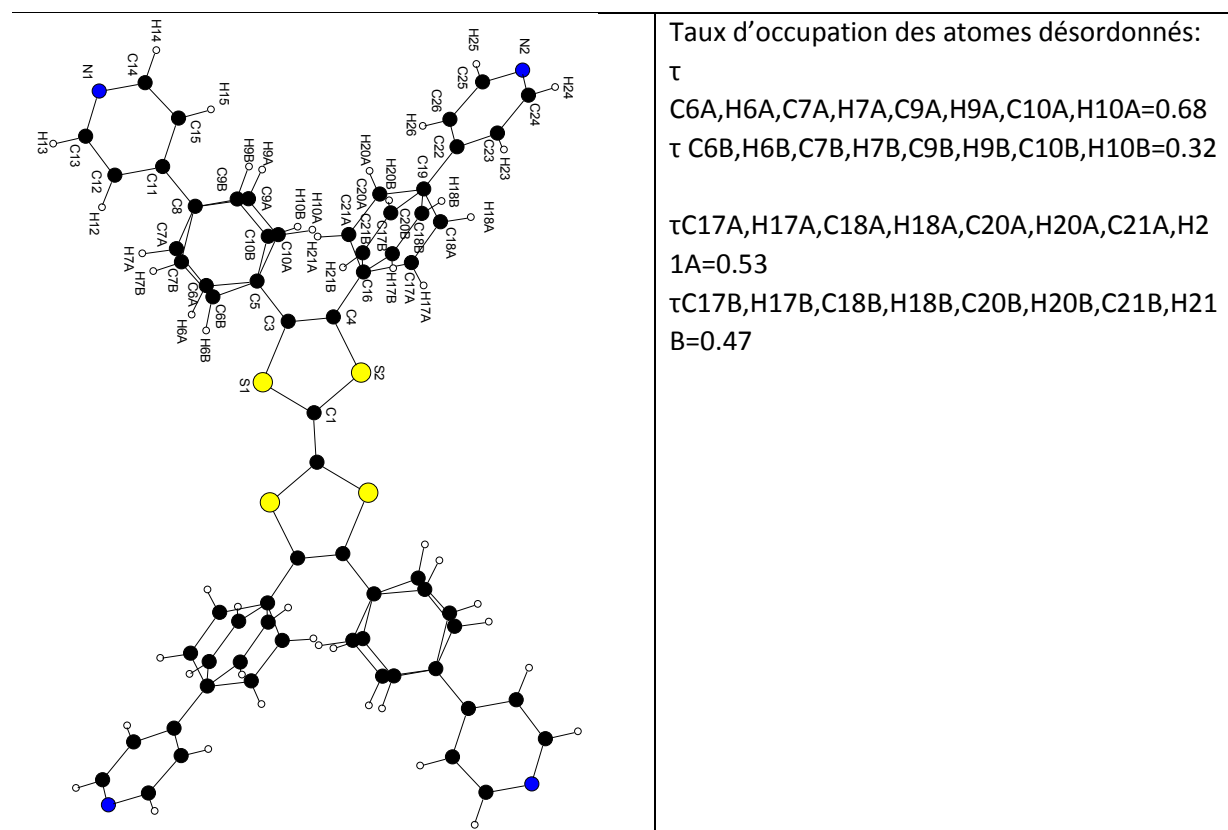
Structure RX de **TTF(4-Py)₄^{xv}** :

Empirical formula	C ₂₆ H ₁₆ N ₄ S ₄
Formula weight	512.67
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 5.699(1) Å α = 90 ° b = 11.373(1) Å β = 94.07(2) ° c = 17.859(3) Å γ = 90 °
Volume	1154.6(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.475 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.436 mm ⁻¹
F(000)	528
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.76 to 30.03 °
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -16 ≤ k ≤ 15, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected / unique	26136 / 3337 [R(int) = 0.0681]
Completeness to theta = 30.03	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.978 and 0.929
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3337 / 0 / 186
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0722 [2158 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0955, wR2 = 0.0861
Largest diff. peak and hole	0.382 and -0.324 e.Å ⁻³



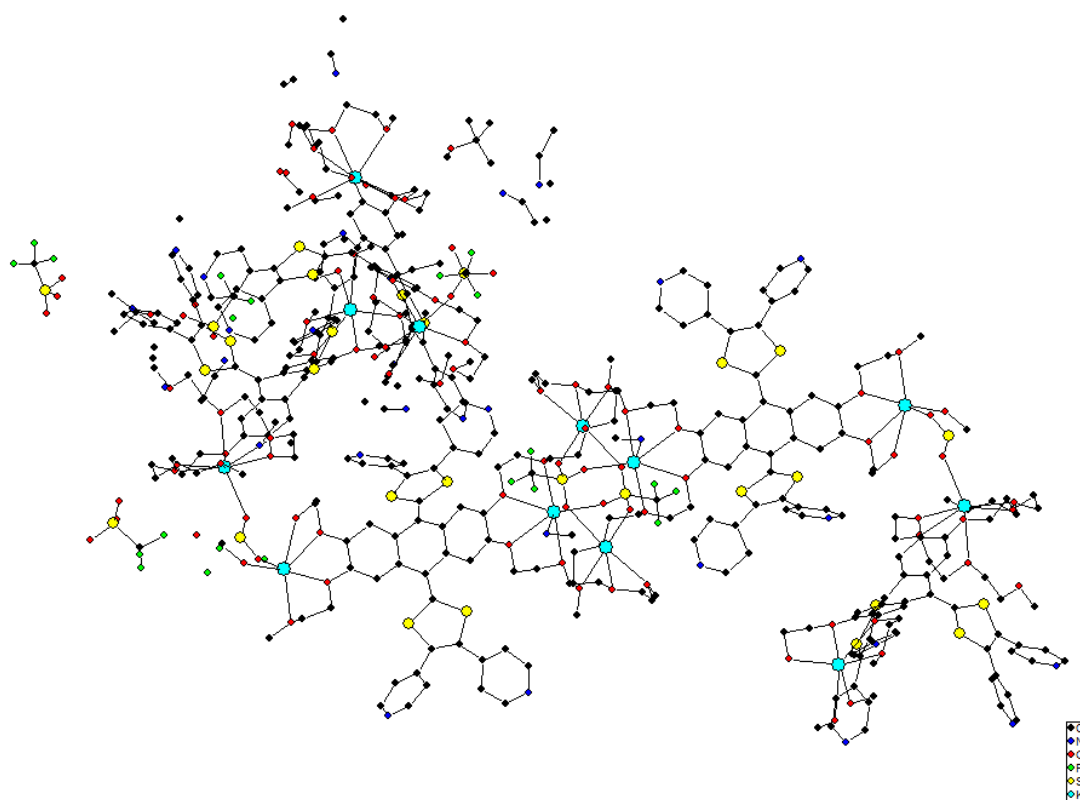
Structure RX de **exTTF(PhPy)₂** :

Empirical formula	C ₁₀₅ H ₈₄ N ₈ O ₅ S ₈ , 2 (C ₅₀ H ₃₂ N ₄ S ₄), 5 (CH ₄ O)
Formula weight	1794.28
Temperature	250(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 20.340(5) Å α = 90 ° b = 5.3607(6) Å β = 113.09(2) ° c = 21.704(4) Å γ = 90 °
Volume	2176.9(7) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.369 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.268 mm ⁻¹
F(000)	938
Crystal size	0.3 x 0.25 x 0.13 mm
Theta range for data collection	2.18 to 26.61 °
Limiting indices	-25<=h<=22, -6<=k<=6, -24<=l<=26
Reflections collected / unique	29430 / 4364 [R(int) = 0.0577]
Completeness to theta = 25.00	98.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.966 and 0.660
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4364 / 0 / 336
Goodness-of-fit on F ²	1.079
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0732, wR2 = 0.2072 [2593 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1143, wR2 = 0.2389
Largest diff. peak and hole	0.460 and -0.301 e.Å ⁻³



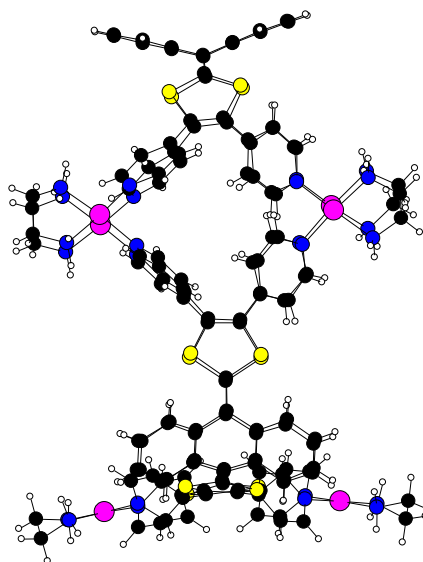
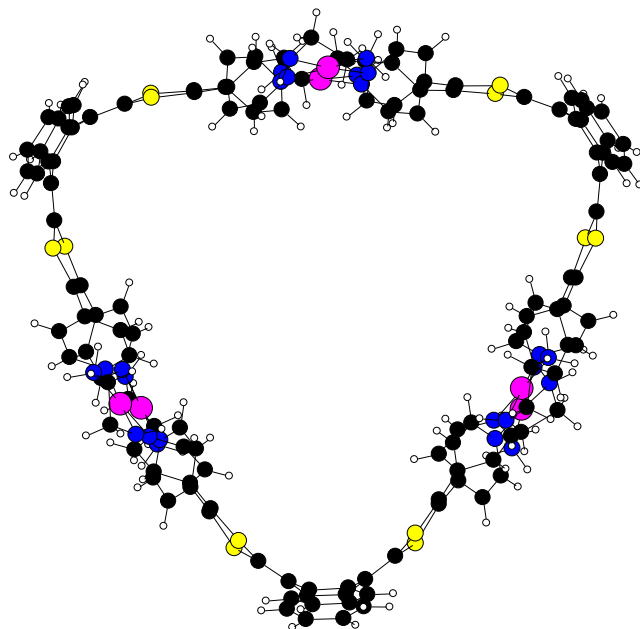
Structure RX de **exTTF(TEG)₄(Py)₄ K⁺**:

Empirical formula	C ₂₁₀ H ₂₄₀ F ₁₈ K ₆ N ₁₂ O ₆₆ S ₁₈
Formula weight	5141.82
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 26.734(2) Å α = 90 ° b = 39.490(10) Å β = 109.353(4) ° c = 29.015(2) Å γ = 90 °
Volume	28901(8) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.182 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.301 mm ⁻¹
F(000)	10704
Crystal size	0.38 x 0.26 x 0.15 mm
Theta range for data collection	2.06 to 25.13 °
Limiting indices	-31 ≤ h ≤ 25, -47 ≤ k ≤ 47, -34 ≤ l ≤ 34
Reflections collected / unique	199041 / 40913 [R(int) = 0.1126]
Completeness to theta = 25.13	79.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	40913 / 0 / 2997
Goodness-of-fit on F ²	1.475
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1570, wR2 = 0.4125 [15419 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.3130, wR2 = 0.4906
Largest diff. peak and hole	1.395 and -1.113 e.Å ⁻³



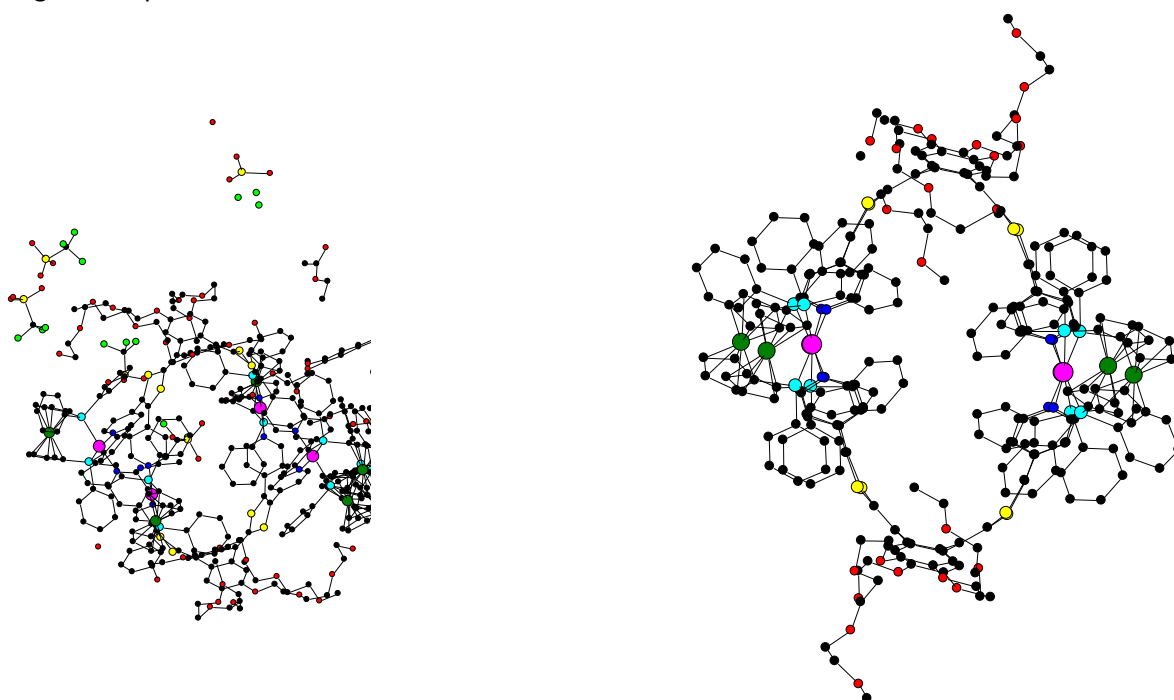
Structure RX de **AA7^{xvi}** :

Empirical formula	C ₁₃₆ H ₁₂₀ F ₁₂ N ₂₄ O ₁₂ Pd ₆ S ₁₆
Formula weight	3661.92
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.67000 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 23.4015(2) Å α = 90 ° b = 34.9475(2) Å β = 91.3910(10) ° c = 39.9599(4) Å γ = 90 °
Volume	32670.5(5) Å ³
Z, Calculated density	4, 0.744 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.354 mm ⁻¹
F(000)	7360
Crystal size	0.19 x 0.11 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.46 to 25.09 °
Limiting indices	-29 ≤ h ≤ 29, -44 ≤ k ≤ 44, -45 ≤ l ≤ 39
Reflections collected / unique	701627 / 62714 [R(int) = 0.1136]
Completeness to theta = 25.00	90.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.91212
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	62714 / 1 / 1855
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0917, wR2 = 0.2636 [49042 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1044, wR2 = 0.2788
Largest diff. peak and hole	2.827 and -1.057 e.Å ⁻³



Structure RX de **AA9**^{xvii}.

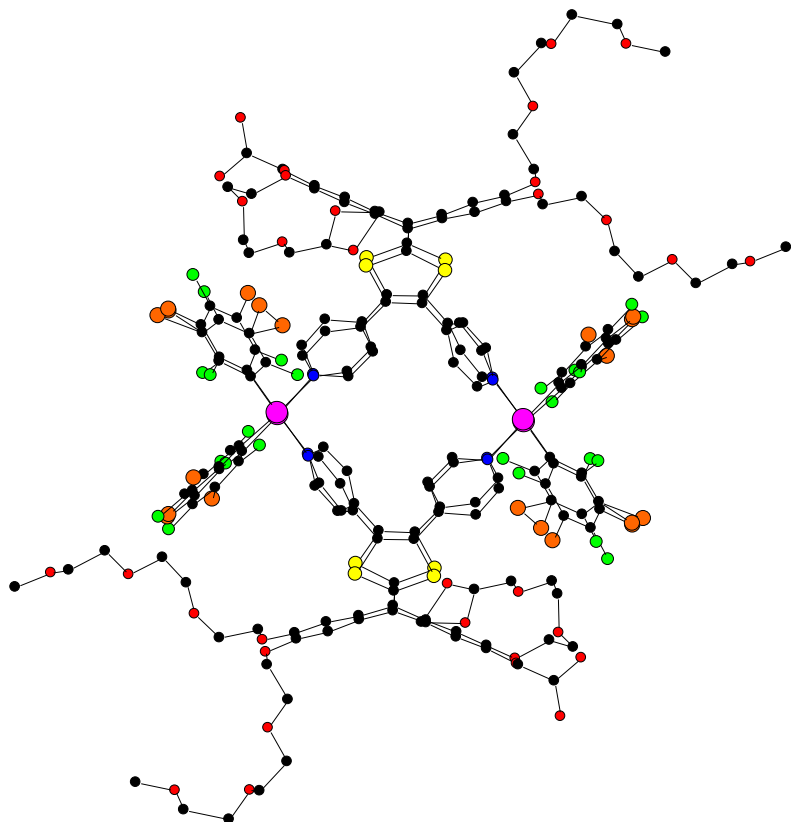
Empirical formula	C ₂₈₄ F ₂₄ Fe ₄ N ₉ O ₆₁ P ₈ Pd ₄ S ₁₆
Formula weight	6378.65
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.67000 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 22.7056(5) Å α = 101.765(2) ° b = 23.6046(5) Å β = 94.981(2) ° c = 33.2730(6) Å γ = 115.953(2) °
Volume	15380.5(5) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.377 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.648 mm ⁻¹
F(000)	6270
Crystal size	0.19 x 0.11 x 0.07 mm
Theta range for data collection	1.57 to 24.85 °
Limiting indices	-28 ≤ h ≤ 28, -29 ≤ k ≤ 29, -41 ≤ l ≤ 41
Reflections collected / unique	396528 / 58328 [R(int) = 0.0827]
Completeness to theta = 24.85	91.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000 and 0.88997
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	58328 / 1 / 3682
Goodness-of-fit on F ²	1.716
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1282, wR2 = 0.3577 [41996 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1616, wR2 = 0.4082
Largest diff. peak and hole	6.457 and -2.529 e.Å ⁻³



C
F
Fe
N
O
P
Pd
S

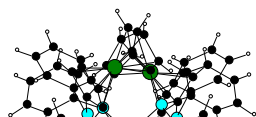
Structure RX de **AA12** :

Empirical formula	C ₂₀₄ H ₁₉₀ Cl ₁₆ F ₂₄ N ₁₈ O ₃₂ Pd ₄ S ₈
Formula weight	5111.02
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.6700 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/c 1
Unit cell dimensions	a = 16.3201(3) Å α = 90 ° b = 29.0112(3) Å β = 105.883(1) ° c = 27.2545(3) Å γ = 90 °
Volume	12411.4(3) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.368 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.606 mm ⁻¹
F(000)	5192
Crystal size	0.28 x 0.17 x 0.08 mm
Theta range for data collection	1.60 to 34.86 °
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 15, -45 ≤ k ≤ 45, -42 ≤ l ≤ 42
Reflections collected / unique	271014 / 38045 [R(int) = 0.1228]
Completeness to theta = 25.00	91.2 %
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.87468
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	38045 / 0 / 1454
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0893, wR2 = 0.2227 [25381 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1299, wR2 = 0.2574
Largest diff. peak and hole	2.442 and -0.926 e.Å ⁻³



Structure RX de **AA14** :

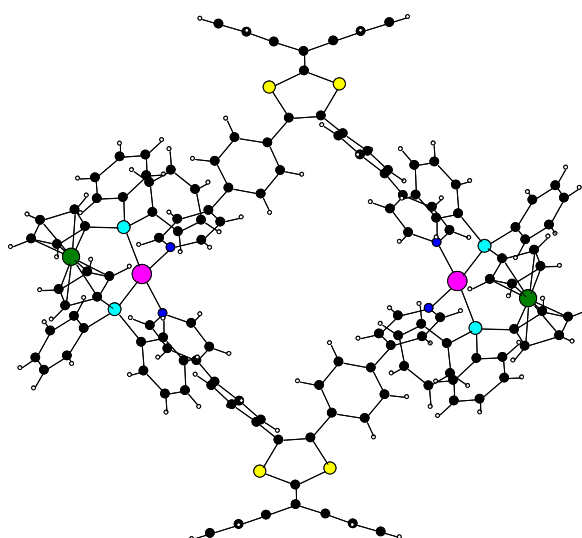
Empirical formula	C ₂₆₄ H ₁₉₂ Fe ₄ N ₈ P ₈ Pd ₄ S ₈
Formula weight	4629.50
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.6700 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/m
Unit cell dimensions	a = 33.1660(2) Å α = 90 ° b = 33.9100(3) Å β = 93.470(8) ° c = 34.9390(7) Å γ = 90 °
Volume	39222.4(9) Å ³
Z, Calculated density	4, 0.784 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.431 mm ⁻¹
F(000)	9472
Crystal size	0.21 x 0.11 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.92 to 24.88 °
Limiting indices	-41 ≤ h ≤ 41, -41 ≤ k ≤ 33, -43 ≤ l ≤ 43
Reflections collected / unique	335912 / 40061 [R(int) = 0.1871]
Completeness to theta = 24.88	96.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.80862
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	40061 / 18 / 1333
Goodness-of-fit on F ²	0.993
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1221, wR2 = 0.3178 [18336 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1953, wR2 = 0.3618
Largest diff. peak and hole	2.969 and -1.385 e.Å ⁻³



a

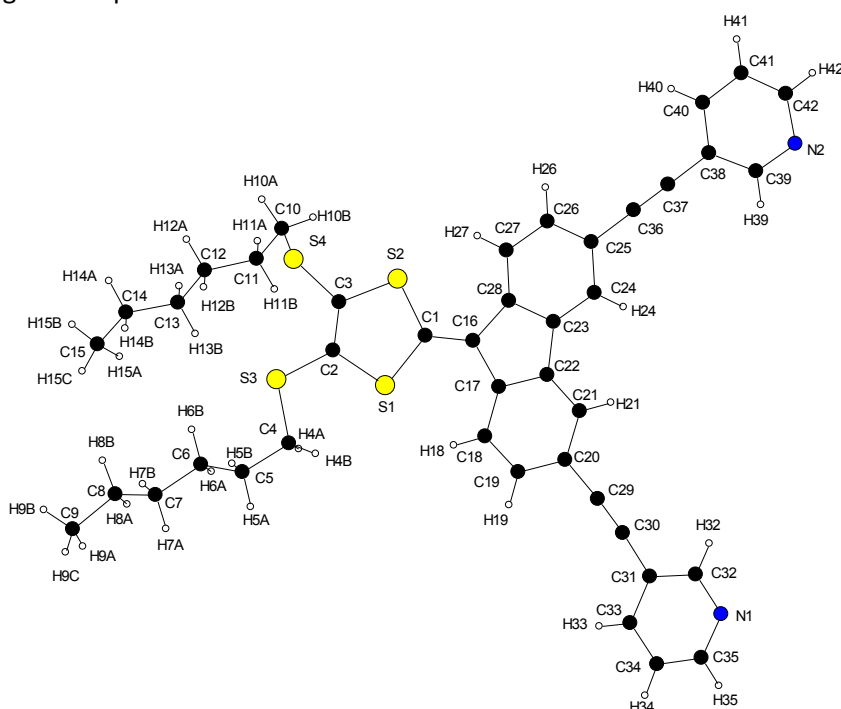
b

c



Structure RX de **(3-Py)Fluo-DTF** :

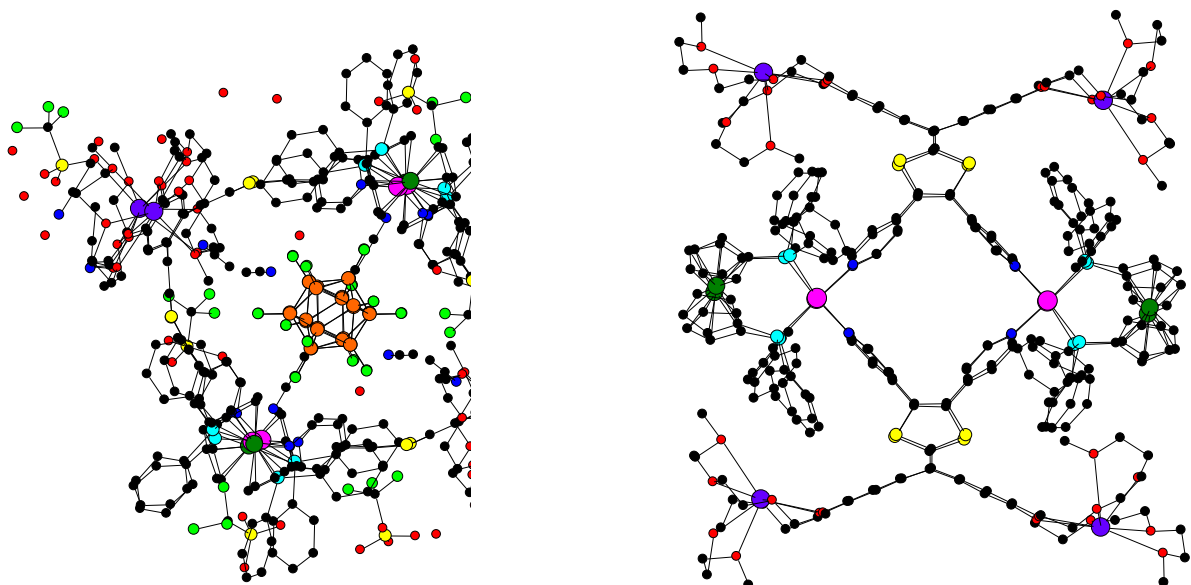
Empirical formula	C ₄₂ H ₄₀ N ₂ S ₄
Formula weight	701.00
Temperature	293.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Tetragonal, P 4/n
Unit cell dimensions	a = 37.5699(7) Å α = 90 ° b = 37.5699(7) Å β = 90 ° c = 5.3064(1) Å γ = 90 °
Volume	7490.0(2) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.243 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.566 mm ⁻¹
F(000)	2960
Crystal size	0.3043 x 0.0726 x 0.0565 mm
Theta range for data collection	3.33 to 75.35 °
Limiting indices	-27 ≤ h ≤ 36, -46 ≤ k ≤ 44, -4 ≤ l ≤ 6
Reflections collected / unique	15624 / 7536 [R(int) = 0.0293]
Completeness to theta = 73.00	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.65930
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7536 / 13 / 435
Goodness-of-fit on F ²	1.057
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0727, wR2 = 0.2050 [5562 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.0944, wR2 = 0.2286
Largest diff. peak and hole	0.517 and -0.471 e.Å ⁻³



Structure RX de $(B_{12}F_{12})_2CAA9$:

Première phase :

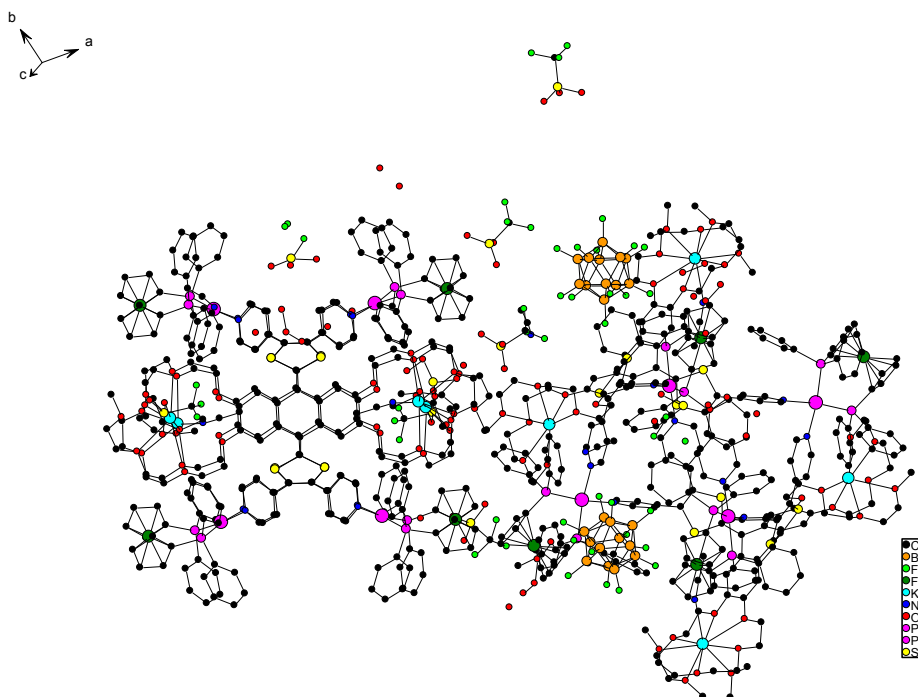
Empirical formula	$C_{300}H_{302}B_{24}F_{48}Fe_4K_4N_{18}O_{70}P_8Pd_4S_{16}$
Moiety formula	$C_{272}H_{272}Fe_4N_8O_{32}P_8Pd_4S_8K_4$, $2(B_{12}F_{12})$, $8(CF_3O_3S)$, $10(C_2H_3N)$, $14(O)$
Formula weight	8017.16
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	$a = 21.153(4)$ Å $\alpha = 115.080(10)^\circ$ $b = 21.843(2)$ Å $\beta = 107.19(2)^\circ$ $c = 22.896(4)$ Å $\gamma = 94.650(10)^\circ$
Volume	$8889(2)$ Å ³
Z, Calculated density	1, 1.498 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.633 mm ⁻¹
F(000)	4080
Crystal size	$0.24 \times 0.17 \times 0.09$ mm
Theta range for data collection	1.29 to 26.02°
Limiting indices	$-25 \leq h \leq 25$, $-26 \leq k \leq 26$, $-27 \leq l \leq 27$
Reflections collected / unique	122829 / 30615 [R(int) = 0.0818]
Completeness to theta = 25.00	91.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.939 and 0.691
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	30615 / 18 / 2256
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0914, wR2 = 0.2059 [15740 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1975, wR2 = 0.2896
Largest diff. peak and hole	1.912 and -1.446 e.Å ⁻³



Structure RX de $(B_{12}F_{12})_2\text{CAA9}$:

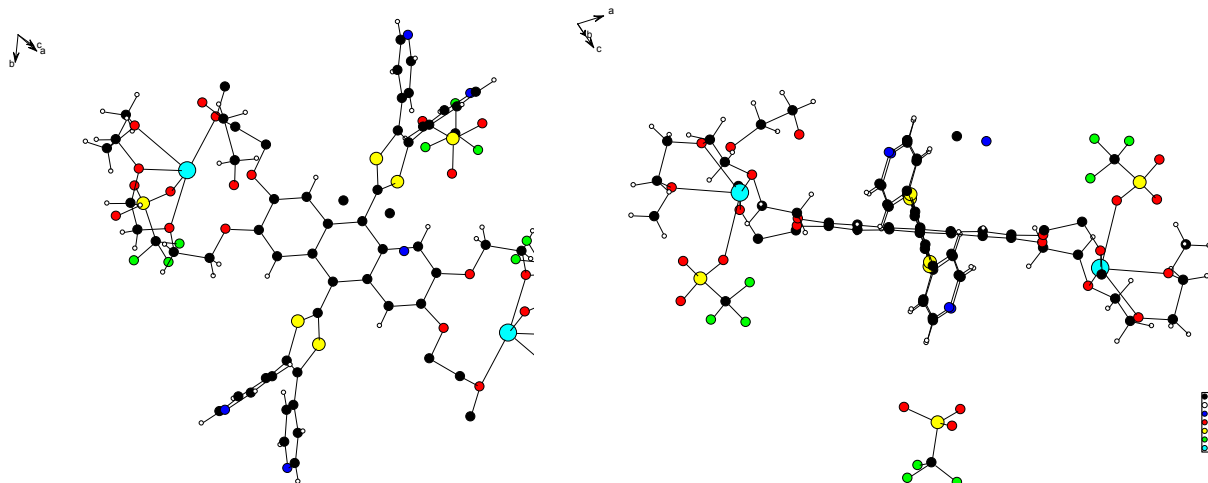
Deuxième phase :

Empirical formula	$C_{287}H_0B_{24}F_{39}Fe_4K_4N_{13}O_{77.50}P_8Pd_4S_{13}$
Formula weight	7339.38
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.67000 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	$a = 26.0653(3) \text{ Å}$ $\alpha = 93.336(1)^\circ$ $b = 27.2317(3) \text{ Å}$ $\beta = 100.200(1)^\circ$ $c = 27.4086(3) \text{ Å}$ $\gamma = 101.690(1)^\circ$
Volume	$18660.5(4) \text{ Å}^3$
Z, Calculated density	2, 1.306 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.579 mm ⁻¹
F(000)	7192
Crystal size	0.13 x 0.1 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.48 to 30.00 °
Limiting indices	$-38 \leq h \leq 38$, $-40 \leq k \leq 40$, $-40 \leq l \leq 40$
Reflections collected / unique	172584 / 89247 [R(int) = 0.0236]
Completeness to theta = 25.00	79.0 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix-block least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	89247 / 15 / 4420
Goodness-of-fit on F ²	1.788
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.1479, wR2 = 0.3957 [73366 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1583, wR2 = 0.4225
Largest diff. peak and hole	5.880 and -5.804 e.Å ⁻³



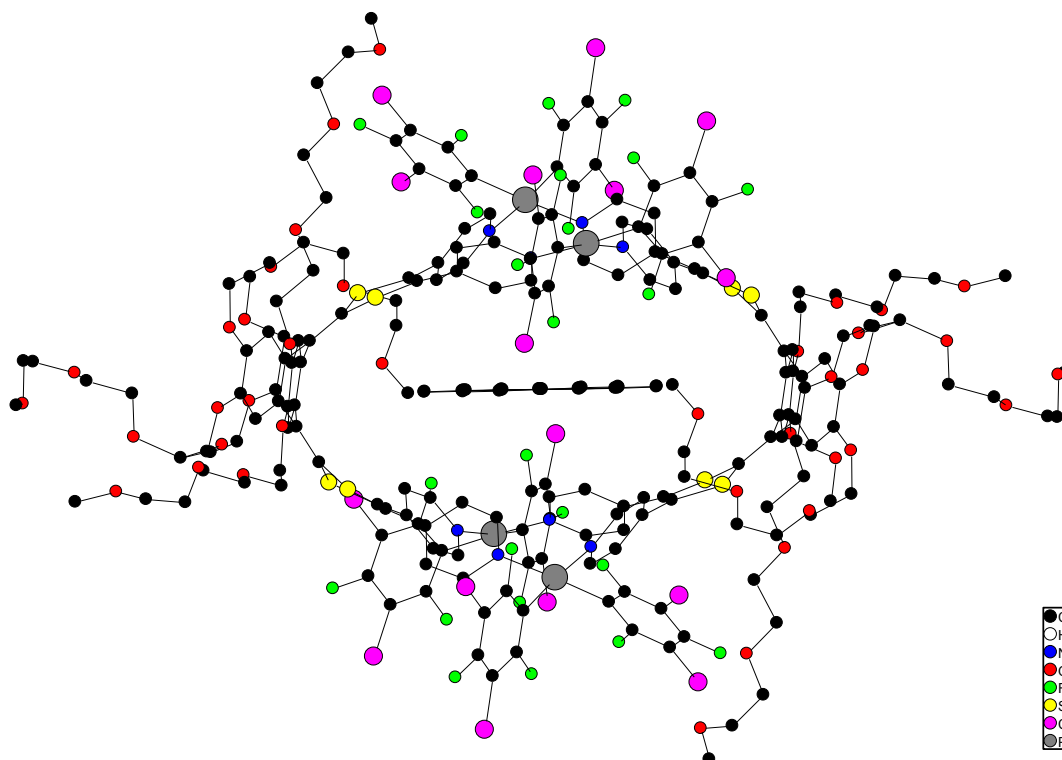
Structure RX de **exTTF(TEG)₄(Py)₄²⁺** :

Empirical formula	C ₇₄ H ₈₃ F ₁₂ K ₂ N ₅ O ₂₈ S ₈ C ₆₈ H ₈₀ S ₄ O ₁₆ N ₄ , 4(CF ₃ SO ₃), 2K, C ₂ H ₃ N
Formula weight	2053.13
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 13.754(8) Å α = 61.44(5) ° b = 14.897(10) Å β = 74.69(4) ° c = 14.906(6) Å γ = 65.95(6) °
Volume	2441(2) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.397 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.364 mm ⁻¹
F(000)	1060
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.1 mm
Theta range for data collection	2.16 to 26.01 °
Limiting indices	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	36227 / 9552 [R(int) = 0.1495]
Completeness to theta = 26.01	99.3 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9552 / 1 / 562
Goodness-of-fit on F ²	1.379
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1588, wR2 = 0.4062 [3572 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.3223, wR2 = 0.4889
Largest diff. peak and hole	1.273 and -1.023 e.Å ⁻³



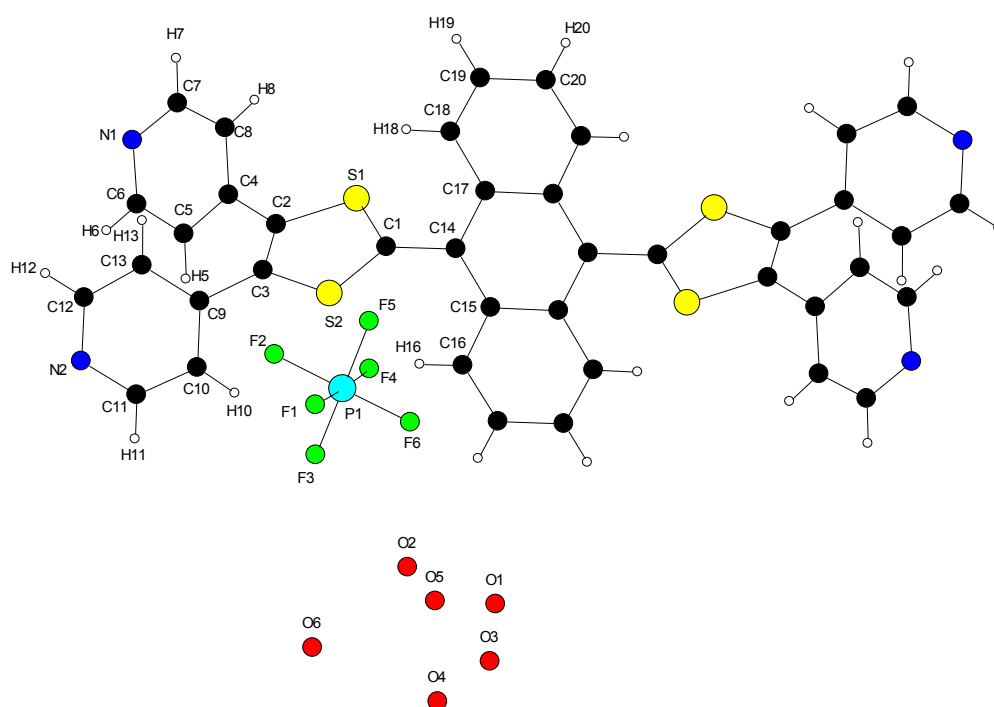
Structure RX de **AA12@coronène** :

Empirical formula	$C_{226}H_{226}Cl_{16}F_{24}N_{26}O_{68}Pd_4S_8$ ou $C_{184}H_{160}Cl_{16}F_{24}N_8O_{32}Pd_4S_8$, $C_{24}H_{12}$, $18(CH_3NO_2)$
Formula weight	6099.61
Temperature	180.0(1) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	$a = 17.8945(6)$ Å $\alpha = 90.134(2)^\circ$ $b = 19.5103(6)$ Å $\beta = 99.808(3)^\circ$ $c = 20.5070(7)$ Å $\gamma = 110.635(3)^\circ$
Volume	$6587.2(4)$ Å ³
Z, Calculated density	1, 1.538 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.131 mm ⁻¹
F(000)	3108
Crystal size	0.2066 x 0.1140 x 0.0575 mm
Theta range for data collection	2.43 to 76.49 °
Limiting indices	$-21 \leq h \leq 22$, $-24 \leq k \leq 19$, $-25 \leq l \leq 22$
Reflections collected / unique	54466 / 26411 [R(int) = 0.0718]
Completeness to theta = 70.00	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.54873
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	26411 / 51 / 1427
Goodness-of-fit on F ²	0.969
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0866, wR2 = 0.2317 [16298 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1165, wR2 = 0.2625
Largest diff. peak and hole	2.396 and -1.703 e.Å ⁻³



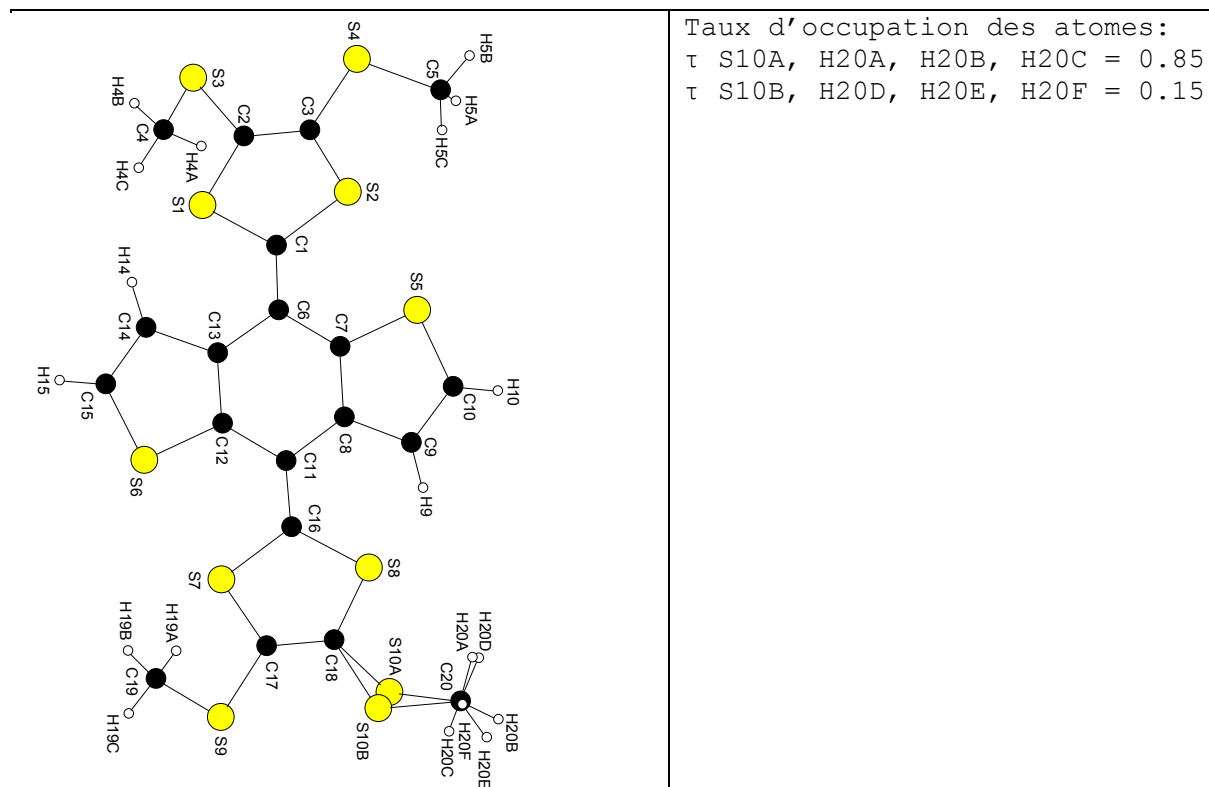
Structure RX de **exTTF(4-Py)₄²⁺(PF₆)₂** :

Empirical formula	C ₈₀ H ₈₂ F ₂₄ N ₈ O ₁₇ P ₄ S ₈ ou C ₈₀ H ₄₈ N ₈ S ₈ P ₄ F ₂₄ + O ₁₇ H ₃₄
Formula weight	2263.90
Temperature	180(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 26.646(2) Å α = 90 ° b = 14.370(2) Å β = 98.567(7) ° c = 14.071(2) Å γ = 90 °
Volume	5327.7(11) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.411 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.331 mm ⁻¹
F(000)	2316
Crystal size	0.28 x 0.14 x 0.06 mm
Theta range for data collection	2.83 to 27.50 °
Limiting indices	-34 ≤ h ≤ 33, -18 ≤ k ≤ 18, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	52306 / 6050 [R(int) = 0.0835]
Completeness to theta = 27.50	98.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.980 and 0.811
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6050 / 24 / 339
Goodness-of-fit on F ²	1.076
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0734, wR2 = 0.1679 [3638 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1438, wR2 = 0.2120
Largest diff. peak and hole	0.551 and -0.437 e.Å ⁻³



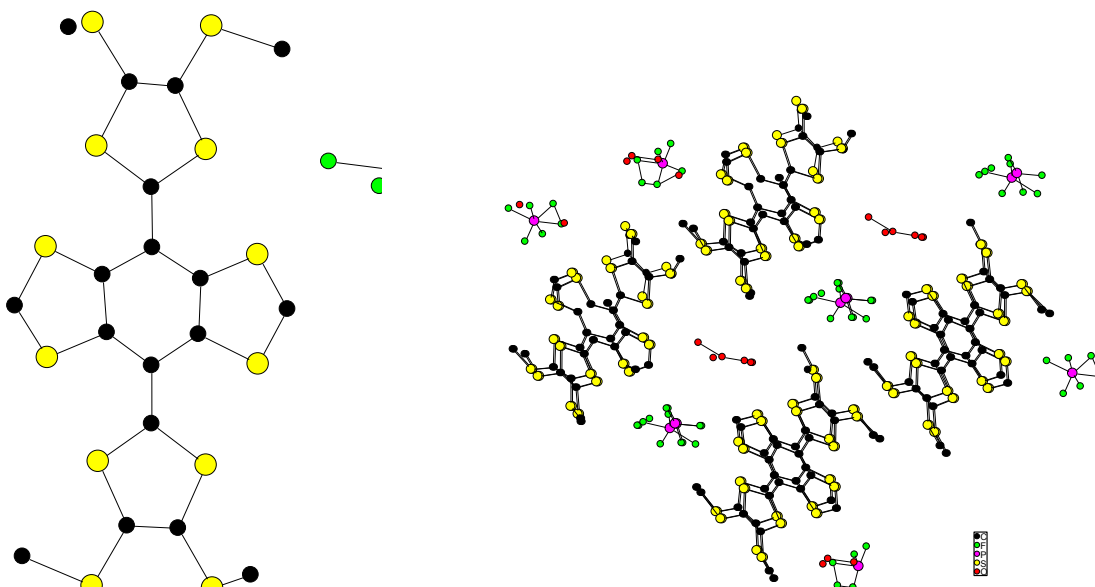
Structure RX de **dithiéno-exTTF** :

Empirical formula	C ₈₃ H ₇₀ Cl ₆ S ₄₀
Formula weight	2562.49
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 15.782(1) Å α = 90 ° b = 7.6580(5) Å β = 103.090(7) ° c = 23.794(2) Å γ = 90 °
Volume	2801.0(3) Å ³
Z, Calculated density	1, 1.519 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.941 mm ⁻¹
F(000)	1310
Crystal size	0.31 x 0.09 x 0.07 mm
Theta range for data collection	2.65 to 27.50 °
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 20, -9 ≤ k ≤ 9, -30 ≤ l ≤ 30
Reflections collected / unique	31885 / 6374 [R(int) = 0.0390]
Completeness to theta = 27.50	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.0 and 0.0
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6374 / 0 / 278
Goodness-of-fit on F ²	1.081
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0783, wR2 = 0.2317 [4209 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.1137, wR2 = 0.2483
Largest diff. peak and hole	0.578 and -0.547 e.Å ⁻³



Structure RX de **dithiéno-exTTF⁺PF₆⁻** :

Empirical formula	C ₄₀ H ₃₂ F ₂₄ P ₄ S ₂₀
Formula weight	1733.74
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, I 2/a
Unit cell dimensions	a = 23.7894(7) Å α = 90 ° b = 10.2161(6) Å β = 100.450(3) ° c = 50.3647(16) Å γ = 90 °
Volume	12037.4(9) Å ³
Z, Calculated density	8, 1.913 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.672 mm ⁻¹
F(000)	6944
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.1 mm
Theta range for data collection	3.57 to 73.13 °
Limiting indices	-24 ≤ h ≤ 29, -11 ≤ k ≤ 12, -57 ≤ l ≤ 61
Reflections collected / unique	19816 / 13466 [R(int) = 0.0918]
Completeness to theta = 73.13	93.1 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13466 / 2 / 1024
Goodness-of-fit on F ²	2.364
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.2450, wR2 = 0.5551 [10423 Fo]
R indices (all data)	R1 = 0.2673, wR2 = 0.5974
Absolute structure parameter	0.44(8)
Largest diff. peak and hole	4.913 and -2.229 e.Å ⁻³



^{xv} V. Vajpayee, S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, M. Allain, B. V. Popp, A. Garci, B. Therrien, M. Sallé, *Organometallics* **2014**, 33, 1651-1658.

^{xvi} S. Bivaud, S. Goeb, V. Croué, M. Allain, F. Pop, M. Sallé, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 11, 966-971.

^{xvii} V. Croué, S. Goeb, G. Szaloki, M. Allain, M. Sallé, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, accepté.

Thèse de Doctorat

Vincent CROUÉ

Cages auto-assemblées riches en électrons : vers un contrôle redox du relargage d'invités

Electron-rich self-assembled cages: towards a redox control of the guest release

Résumé

Ce travail de thèse a pour objet la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés de complexation de cages moléculaires riches en électrons, préparées selon une stratégie d'auto-assemblage dirigé par des métaux, ainsi que l'étude de leur aptitude à complexer ou libérer un substrat à l'aide d'un stimulus redox.

Une présentation de la stratégie d'auto-assemblage dirigé par des métaux et de son efficacité pour l'élaboration de structures tridimensionnelles est d'abord proposée.

Ce projet repose sur un travail préalable de synthèse de ligands riches en électrons, dérivés de l'unité tétrathiafulvalène (TTF) ou de son dérivé à système-pi étendu (exTTF), motif dont les propriétés de donneurs-pi sont bien établies. Plusieurs ligands tétra-topiques ont ainsi été préparés et caractérisés.

Les auto-assemblages discrets correspondant ont été obtenus par réaction avec divers complexes métalliques, donnant naissance à des cavités variées, contrôlées en termes de forme et de taille. Ces édifices ont été caractérisés par RMN (dont DOSY), spectrométrie de masse, le cas échéant par diffraction des rayons-X et leurs propriétés électrochimiques ont été étudiées par voltammétrie cyclique. Leur capacité à complexer des invités neutres ou ioniques a également été mise en évidence. Enfin, exploitant les caractéristiques géométriques et électroniques remarquables des dérivés à base exTTF, l'aptitude de l'une des cages correspondantes à contrôler réversiblement le processus de libération/complexation d'un invité par oxydation/réduction chimique, a pu être démontrée.

Mots clés

Chimie supramoléculaire, Synthèse organique, Auto-assemblage, Cage moléculaire, Tétrathiafulvalène, Redox, Complexe hôte-invité, Relargage contrôlé.

Abstract

This work is related to the synthesis and the characterization of electron-rich molecular cages, which are generated through a coordination-driven self-assembly strategy, as well as to the study of their ability to complex or release a substrate using a redox stimulus.

A presentation of the metal-driven self-assembly methodology and of the corresponding efficiency in the preparation of three-dimensional structures is first proposed.

This project is based on preliminary efforts in the design and the synthesis of electron-rich ligands, which are derived from the tetrathiafulvalene unit (TTF) or its pi-extended derivative (exTTF), whose pi-donating properties are well-established. Several tetratopic ligands were prepared and characterized. The corresponding discrete self-assemblies were obtained by reaction with various metal complexes, giving rise to various cavities whose shapes and sizes can be triggered. These structures were characterized by NMR (including DOSY), mass spectrometry, X-ray diffraction in some cases. Their electrochemical properties were studied by cyclic voltammetry. Their good binding properties for various neutral and ionic guests were also shown. Finally, exploiting the remarkable geometric and electronic features of exTTF derivatives, the ability of one of the corresponding cages to trigger reversibly the release/complexation process of a guest upon chemical oxidation/reduction, could be demonstrated.

Key Words

Supramolecular chemistry, Organic synthesis, Self-assembly, Molecular cage, Tetrathiafulvalene, Redox, Host-guest complex, Controlled delivery.